

**Untersuchungen von Magnesiumsulfat-Hydraten und Sulfat/Chlorid-
Mischungen für die Eignung als Aktivstoff in Kompositmaterialien
für die thermochemische Wärmespeicherung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor - Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen

der

Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Konrad Posern

aus Jena

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps

Prof. Dr. rer. nat. Franziska Scheffler

PD Dr. rer. nat. habil. Michael Steiger

Tag der Disputation: 20.06.2012

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung.....	1
2.	Thermochemische Wärmespeicherung	4
2.1	Grundlagen der thermochemischen Wärmespeicherung	4
2.2	Adsorptive Wärmespeicherung.....	10
2.3	Thermochemische Wärmespeicherung mit Salzhydraten	12
3.	Systeme von Salzen und Salzhydraten in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit	16
4.	Untersuchungen zur Hydratation von entwässerten Magnesiumsulfat-Hydraten mit Wasserdampf	21
4.1	Vorbemerkungen	21
4.2	Materialien und Messmethoden.....	24
4.2.1	Ausgangsmaterialien.....	24
4.2.2	Messmethode zur Bestimmung der Hydratationswärme	26
4.3	Ergebnisse und Diskussion.....	28
4.4	Zusammenfassung	30
5.	Untersuchungen an Kompositmaterialien	32
5.1	Salze in porösen Systemen	32
5.2	Kompositmaterialien aus porösem Trägermaterial und Salzhydrat	35
5.2.1	Verwendete Trägermaterialien.....	35
5.2.2	Herstellung der Kompositmaterialien	42
5.3	Magnesiumsulfat in Trägermaterialien mit unterschiedlichen Porengrößen	43
5.3.1	Vorbemerkungen.....	43
5.3.2	Ergebnisse	45
5.3.3	Zusammenfassung.....	49
5.4	Kompositmaterialien aus Attapulgit mit Mischungen von MgSO_4 und MgCl_2	50
5.4.1	Vorbemerkungen.....	50
5.4.2	Materialien und Methoden.....	51
5.4.3	Einfluss des Mischungsverhältnisses.....	52
5.4.4	Einfluss der Prozessbedingungen auf die Sorptionswärme	58
5.4.5	Einfluss des Salzgehaltes im Trägermaterial auf die Wärmefreisetzung	59
5.4.6	Zusammenfassung.....	61
5.5	Kompositmaterialien mit Mischungen von MgSO_4 und LiCl	62

5.5.1 Vorbemerkungen.....	62
5.5.2 Untersuchungen zum Mischungsverhältnis $\text{MgSO}_4\text{-LiCl}$	63
5.5.3 Einfluss der Porengröße auf die Sorptionswärme.....	72
5.5.4 Untersuchungen zur Zyklenstabilität	74
5.5.5 Zusammenfassung.....	79
5.6 Kompositmaterialien mit Mischungen von ZnSO_4 mit MgCl_2 und LiCl	80
5.6.1 Vorbemerkungen.....	80
5.6.2 Ergebnisse	82
5.6.3 Zusammenfassung.....	86
5.7 Weitere untersuchte Salze und Salzmischungen	87
6. Zusammenfassung und Ausblick	89
Abbildungsverzeichnis.....	93
Tabellenverzeichnis.....	96
Literatur	97

Verwendete Symbole und Abkürzungen

a	Lösungsaktivität einer gesättigten Salzlösung
a_0	Lösungsaktivität einer übersättigten Salzlösung
a_w	Wasseraktivität
$a_{w, gesättigt}$	Wasseraktivität einer gesättigten Lösung
C_{Sorp}	Wassergehalt nach Sorption
C_{Des}	Wassergehalt nach Desorption
ΔC	Wasserbeladungsdifferenz
c_p	Spezifische Wärmekapazität
c_{p, H_2O}	Spezifische Wärmekapazität von Wasser
$c_{p, Luft}$	Spezifische Wärmekapazität von Luft
$c_{p, Sorp}$	Spezifische Wärmekapazität des Sorbens
$c_{Sorp, eff}$	Effektive spezifische Wärmekapazität des Sorbens
COP	Coefficient of performance
DRH	Deliqueszenzfeuchte
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ΔH	Enthalpieänderung
$\Delta_B H$	Bildungsenthalpie
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
ΔH_D	Differentielle Sorptionsenthalpie
ΔH_{Sorp}	Sorptionsenthalpie
m	Molalität einer Lösung
m_0	Molalität einer gesättigten Salzlösung
m_{Luft}	Masse von Luft
p	Wasserdampfpartialdruck
p°	Sättigungsdampfdruck
p_K	Wasserdampfpartialdruck bei Kondensation
p_V	Wasserdampfpartialdruck bei Verdampfung
p_w	Wasserdampfpartialdruck eines Dehydratations-Hydratation-Gleichgewichtes
$p_{w, AB}$	Wasserdampfpartialdruck der Umgebung
Δp_{Crys}	Kristallisationsdruck
Q	Wärme
Q_D	Desorptionswärme
Q_K	Kondensationswärme
Q_S	Sorptionswärme
Q_V	Verdampfungswärme
$Q_{\Delta T}$	Energie zur Lufterwärmung
R	Allgemeine Gaskonstante
r.F.	Relative Luftfeuchte
r_{lg}	Krümmungsradius der Grenzfläche flüssig/gasförmig
r_K	Kelvin-Radius
ΔS	Entropieänderung
T	Temperatur
T_D	Desorptionstemperatur
T_K	Kondensationstemperatur
T_V	Verdampfungstemperatur
TG	Thermogravimetrie

V_m	Molares Volumen
$V_{m,w}^\circ$	Molares Volumen von Wasser
Δx	Differenz aus eingetragener und ausgetragener Luftfeuchtigkeit
XRD	Röntgendiffraktometrie
γ_{lg}	Oberflächenspannung des Wassers
γ_{\pm}	Aktivitätskoeffizient einer Salzlösung
$\gamma_{\pm,0}$	Aktivitätskoeffizient einer gesättigten Lösung
μ_w°	Standardpotential von Wasser
$\mu_{w,g}^\circ$	Standardpotential von gasförmigem Wasser
$\mu_{w,fl}^\circ$	Standardpotential von flüssigem Wasser
v	Anzahl gelöster Ionen
v_0	Hydratwassergehalt eines Salzes
Δv_0	Differenz des Hydratwassergehaltes

1. Einleitung und Problemstellung

Die jährliche Reduzierung der vorhandenen fossilen Brennstoffe und der daraus resultierenden Erhöhung der Treibhausgase führt zu einem Umdenken in Richtung einer Reduzierung des Energieverbrauchs verbunden mit einer Energiespeicherung der vorhandenen Ressourcen. Ein wichtiger Punkt für die Notwendigkeit einer Energiespeicherung liegt darin begründet, dass bei der Nutzung erneuerbarer Energien die Zeit der Nutzung nicht immer mit der der Energiebereitstellung übereinstimmt. Ein sehr hoher Anteil an nicht genutzter Energie liegt beispielsweise in Form von Wärme durch solare Einstrahlung (solarthermische Energie) vor. Diese ungenutzte Wärme könnte im Niedertemperaturbereich saisonal, d.h. im Sommer gespeichert und im Winter abgegeben oder auch in einem Tag/Nacht-Zyklus gespeichert und z.B. in der Haustechnik für die Raumwärme genutzt werden, da diese den größten Energiebedarf (ca. 75%) eines Haushaltes stellt. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Speicherung und daran anschließender Nutzung von industrieller Ab- oder Prozesswärme.

Neben der herkömmlichen Wärmespeicherung in Form von sensibler Wärme, wie z.B. mit isolierten Warmwassertanks, sind in den letzten Jahren vermehrt Untersuchungen zu latenten und thermochemischen Speicherverfahren in den Vordergrund gerückt, die ein höheres Wärmespeichervermögen bzw. ein vorteilhafteres Langzeitspeicherverhalten als das der sensiblen Wärme besitzen sollten. Diese Speicherformen mit ihren maximalen Energiespeicherdichten [1] sind in Tabelle 1.1 dargestellt.

Tabelle 1.1: Maximale Energiespeicherdichten von Wärmespeichern

Speicherform	Maximale Energiedichte
<u>Sensibler Wärmespeicher</u> Prinzip: Wärmezufuhr	50 – 60 kWh/m ³ für Wasser (Temperaturspreizung 50 K)
<u>Latenter Wärmespeicher</u> Prinzip: Phasenwechsel (PCM)	50 – 120 kWh/m ³
<u>Thermochemischer Wärmespeicher</u> Prinzip: Adsorption	200 – 250 kWh/m ³

Die sensible Wärmespeicherung, in der die Wärme dem Speichermedium (meist Wasser) zugeführt und durch Aufrechterhaltung eines Temperaturgradienten (Wärmeisolation) „fühlbar“ gespeichert wird, ist ein etabliertes Speicherverfahren und schon seit Jahrzehnten Stand der Technik. Diese Wärmespeicherart benötigt jedoch eine Dämmung, um die Wärmeverluste so gering wie möglich zu halten.

Die Speicherung über die latente Wärme erfolgt mit PCMs (phase change materials) und beruht auf einem Wechsel des Aggregatzustandes des Materials (meist fest/flüssig), wobei die Phasenwechselenthalpie bei nahezu konstanter Temperatur freigesetzt wird.

Diese Materialien sind jedoch auf ihren bestimmten materialspezifischen Temperaturbereich des Phasenwechsels beschränkt.

Die thermochemischen Verfahren, die die theoretisch höchste Wärmespeicherdichte erzielen, lassen sich in die Speicherung durch physikalische Sorption, d.h. Adsorption an einer äußeren und inneren Oberfläche und in die Sorption über chemisch-reaktive Prozesse unterteilen. Unter diese zweite Kategorie fällt auch die Speicherung mit Salzhydraten, bei denen durch Wärmezufuhr das Kristallwasser abgegeben und bei Zufuhr von feuchter Luft unter Wärmefreisetzung wieder aufgenommen wird. Bisherige wenige Arbeiten beschränkten sich bei dieser Speicherform hauptsächlich auf Kompositmaterialien, die eine vorgegebene Porenradienverteilung und Porosität aufwiesen und mit Salzhydraten imprägniert waren.

In der Literatur gibt es neben Daten zu Bildungsenthalpien verschiedener Salzhydrate kaum thermodynamische und kinetische Angaben zur Reaktion von entwässerten Salzhydraten mit Luftfeuchtigkeit zu höheren Hydratstufen sowie den Gleichgewichtsphasen, die bei bestimmten Wasserdampfpartialdrücken in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchtigkeit vorherrschen. Soweit diese Daten nicht vorhanden sind, müssen diese experimentell bestimmt werden, um die verschiedenen Salzhydrate bezüglich der Eignung als Aktivstoff zur Wärmespeicherung einordnen zu können.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine geeignete Auswahl an Salzhydraten zu treffen und diese bezüglich der Wärmespeichereigenschaften zu charakterisieren. Weiterhin sollen diese Hydrate in offenporige Trägermaterialien mit unterschiedlichen Porenradien eingebracht werden, um den Einfluss der Porosität auf das Sorptionsverhalten der Salze zu untersuchen. Durch die Möglichkeiten einer zusätzlichen Adsorption von Wasserdampf am Trägermaterial, einer Herabsetzung der Deliqueszenzfeuchte im Porenraum sowie einer vergrößerten Oberfläche aufgrund der Dispersität des eingelagerten Salzhydrates könnte die Wärmefreisetzung durch zusätzliche Wasseraufnahme erhöht werden.

Als erstes Salzhydrat ist Magnesiumsulfat untersucht worden, wobei die bereits vorhandenen thermodynamischen Daten mit der Kinetik der Hydratationsreaktionen in Bezug gesetzt und überprüft worden sind. Dieses Basissystem wurde anschließend in Porenräume mit unterschiedlichen Porenradien überführt, wobei eine Änderung der Wasseraufnahme sowie der Wärmefreisetzung in Abhängigkeit der Porengrößen gegenüber dem ungeträgerten Salz festgestellt werden konnte.

Daraufhin wurden Untersuchungen zu dem Sorptionsverhalten von Magnesiumsulfat in Verbindung mit niedrig deliqueszierenden Salzen (MgCl_2 , LiCl) durchgeführt. Diese Zusätze sollten die Sorptionswärme erhöhen, wobei sich die Kinetik sowie die Endprodukte der Sorption verändern. So kann je nach Temperatur- und Luftfeuchtebedingungen ein festes Salzhydrat, ein teilweise gelöstes Salz oder eine Salzlösung als Produkt der Sorption vorliegen. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag auf dem Sorptions- und Entwässerungsverhalten sowie der Messung der Energiespeicherdichte und der Wasseraufnahme dieser Salzmischungen in porösen Trägersystemen bei vorrangig höheren Luftfeuchten (85% r.F.).

Weiterhin wurde das zur Wärmespeicherung günstig erscheinende Zinksulfat untersucht, welches anschließend auch als Salzmischung mit den oben genannten Chloriden charakterisiert worden ist.

Die Tabelle 1.2 fasst die vorrangig untersuchten Salzhydrate bzw. Salzmischungen dieser Arbeit zusammen.

Tabelle 1.2: Hauptsächlich untersuchte Salzhydrate und Salzmischungen

MgSO ₄	MgSO ₄ -MgCl ₂	MgSO ₄ -LiCl
ZnSO ₄	ZnSO ₄ -MgCl ₂	ZnSO ₄ -LiCl

Neben den oben genannten Untersuchungen zur Wärmespeicherfähigkeit stand auch die Erhöhung der Stabilität der hergestellten Kompositmaterialien (Salz und offenporiger Träger) während zyklischer Be- und Entladung im Fokus der Arbeit, da die Materialien durch Volumenänderungen der Salze, wie beispielweise bei der Hydratation, zerstört werden können und die Wärmespeicherfähigkeit damit herabgesetzt wird oder gänzlich verloren geht.

2. Thermochemische Wärmespeicherung

2.1 Grundlagen der thermochemischen Wärmespeicherung

Die Wärmespeicherart mit der theoretisch höchsten Wärmespeicherdichte basiert auf thermochemischen Wärmespeichermaterialien, bei denen die Wärme sorptiv gespeichert wird. Diese Prozesse der thermochemischen Wärmespeicherung (meist Wasserdampf oder feuchte Luft als Adsorbat) kann man hierbei noch in rein physikalische Adsorption (mit porösen Materialien, die eine große Oberfläche und kleine Porenradien besitzen) und chemisch reaktive Absorption (mit Salzhydraten) unterteilen. Das allgemeine Wirkprinzip der thermochemischen Wärmespeicherung mit dem Reaktionsmedium Wasser zu einem Sorptionskomplex stellt Gleichung (2.1) dar.



(Speichermaterial + Wasserdampf \rightleftharpoons Sorptionskomplex + Wärme)

Beim Verlauf der Reaktion, die in Gleichung (2.1) dargestellt ist, erfolgt von links nach rechts die energetische Entladung, die auch als Sorption bezeichnet wird. In umgekehrter Richtung erfolgt die energetische Ladung des Materials unter Zufuhr von Wärme und der daraus resultierenden Desorption des Wassers. Diese Form der thermischen Wärmespeicherung über thermochemische bzw. reaktive Prozesse hat den Vorteil, dass unter Ausschluss von Feuchtigkeit die Wärme bis zu dem Zeitpunkt der Nutzung nahezu unbegrenzt gespeichert werden kann. Das bedeutet, dass die Prozesse der Desorption bzw. Sorption zeitlich getrennt stattfinden können und nur bei Bedarf die Wärme freigesetzt werden kann. Die Wirkungsweisen der thermochemischen Wärmespeicherung lassen sich in offene und geschlossene Systeme bzw. Kreisläufe unterteilen. Ein geschlossenes Sorptionssystem wie es auch bei Sorptionswärmepumpen genutzt wird, ist in Abbildung 2.1 (nach [2]) zu sehen.

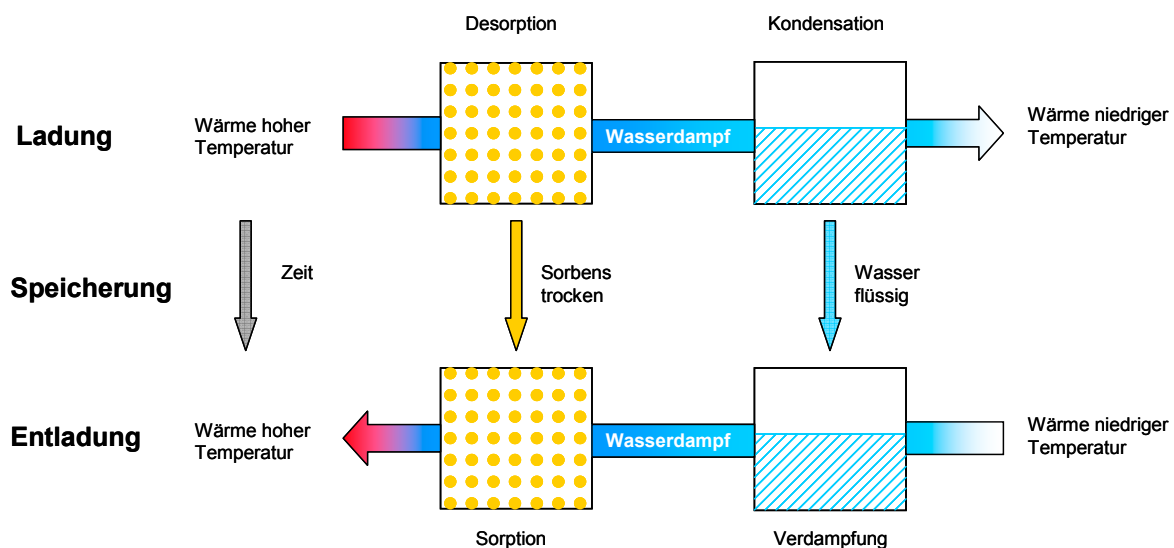


Abbildung 2.1: Wirkprinzip eines geschlossenen Sorptionssystems

Durch Wärme mit einer hohen Temperatur, die für eine Desorption ausreichend sein muss, wird aus dem Sorbens das Wasser desorbiert (energetische Ladung). Der so entstandene Wasserdampf wird kondensiert und setzt Wärme einer niedrigeren Temperatur frei. Im entgegengesetzten Prozess (energetische Entladung), der im Verdampfer eine starke Abkühlung aufgrund der Verdampfung des Wassers hervorruft, reagiert der entstandene Wasserdampf mit dem trockenen Sorbens unter einer Wärmefreisetzung.

Eine chemische Wärmepumpe oder Sorptionswärmepumpe, die ein solches geschlossenes Sorptionssystem darstellt, basiert auf reversiblen chemischen Prozessen und besteht aus einem Reaktor, der mit einem Kondensator bzw. Verdampfer gekoppelt ist. Der Reaktor enthält das Sorbens, welches mit einem Sorptionsmittel (z.B. Wasser) reagiert, das in dem Kondensator/Verdampfer als Flüssigkeit vorliegt [3]. Der Kreislauf einer solchen Sorptionswärmepumpe kann in einem $\ln p$, $1/T$ -Diagramm, welches in Abbildung 2.2 zu sehen ist, dargestellt werden [4]. Der einstufige Kreisprozess einer solchen Wärmepumpe mit drei unterschiedlichen Temperaturniveaus, in der als Sorptionsmittel Wasser verwendet wird, kann hierbei in folgende vier Schritte unterteilt werden:

1. Im Verdampfer wird Wasser bei Umgebungstemperatur T_V verdampft, wobei Wärme (Q_V) verbraucht wird. Anschließend wird der erzeugte Wasserdampf vom Sorbens unter Freisetzung der Sorptionswärme (Q_S) bei der Temperatur T_K aufgenommen. Die Temperatur T_K ist die Temperatur, bei der Wärme für Heizzwecke (gewöhnlich $T_K \geq 40^\circ\text{C}$ für die Beheizung von Luft und 30°C bis 35°C für Fußboden- bzw. Wandheizungen) entnommen wird [5].
2. Das Sorbens wird dabei von der Temperatur T_K auf die Temperatur T_D erwärmt, wobei sich der Druck von p_V auf p_K erhöht.
3. Bei der Temperatur T_D und dem Druck p_K wird durch Desorptionswärme Q_D das Sorbens entwässert und kühlt dabei von T_D auf T_K ab.
4. Durch Kondensation des Wassers (Q_K) fällt der Druck von p_K wieder auf p_V ab.

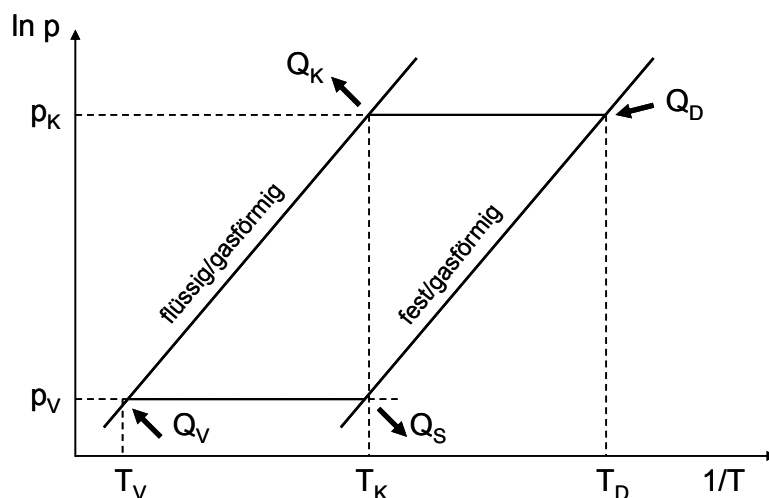


Abbildung 2.2: Kreisprozess einer chemischen Wärmepumpe im $\ln p$, $1/T$ -Diagramm

Die Gleichgewichtskurven der Phasenumwandlungen flüssig/gasförmig und fest/gasförmig (festes Sorbens/Wasserdampf) sind durch die Clapeyron-Gleichung (2.2) gegeben [6].

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.2)$$

In dieser Gleichung ist p der Gleichgewichtsdruck bei gegebener Temperatur T , R die allgemeine Gaskonstante und ΔH bzw. ΔS die Enthalpie bzw. Entropieänderung bei der jeweiligen Phasenumwandlung. Diese Gleichung besagt, dass der Druck bei reinen Phasen und für eine Stoffkomponente im Kondensator/Verdampfer und im Reaktor alleinig von der vorherrschenden Temperatur abhängig ist.

Um generell die Leistung einer Wärmepumpe zu beurteilen wird häufig der COP (Coefficient of Performance) als Charakterisierungsmerkmal verwendet [4]. Bei einer verlustfreien bzw. idealen Prozessführung lässt sich der maximale COP oder Carnot-COP nach Gleichung (2.3) berechnen [7] und ist von den jeweiligen Prozesstemperaturen abhängig.

$$\text{COP}_C = \frac{T_D - T_K}{T_D} \frac{T_V}{T_K - T_V} \quad (2.3)$$

Die Temperatur T_D ist somit bei vorgegebenen Verdampfungs- und Kondensations-temperaturen (T_V und T_K) aufgrund der Gleichgewichtsdaten des Sorptionsmittels für jede Bedingung im Sorptionskreislauf (siehe Abbildung 2.2) festgelegt [7].

Den realen COP für eine Wärmepumpe, der durch Verlustmechanismen geringer als der Carnot-COP ausfällt, erhält man aus den Wärmen des Kreisprozesses nach Gleichung (2.4) [6]. In dieser Gleichung stellen Q_K die Kondensations-, Q_S die Sorptions- und Q_D die Desorptionswärme dar.

$$\text{COP} = \frac{Q_K + Q_S}{Q_D} \quad (2.4)$$

Aufgrund der Prozessführung einer Sorptionswärmepumpe ergeben sich dadurch hohe Anforderungsprofile für die eingesetzten Sorbentien hinsichtlich ihrer Gleichgewichtsfeuchten und -enthalpien bei den benötigten oder verwendeten Temperaturbereichen und Wasserdampfpartialdrücken.

Bei einem offenen Sorptionssystem transportiert ein Luftstrom die Wärme und den Wasserdampf in das Sorbens hinein und auch wieder heraus. Somit werden die Lufttemperatur und gleichzeitig der Wasserdampfpartialdruck des Luftstroms durch den Sorptionsprozess stark beeinflusst [8]. Ein offenes Sorptionssystem mit festem Sorbens, welches in einem offenen Zyklus in Verbindung mit der Umgebung arbeitet, zeigt schematisch Abbildung 2.3 (nach [9]).

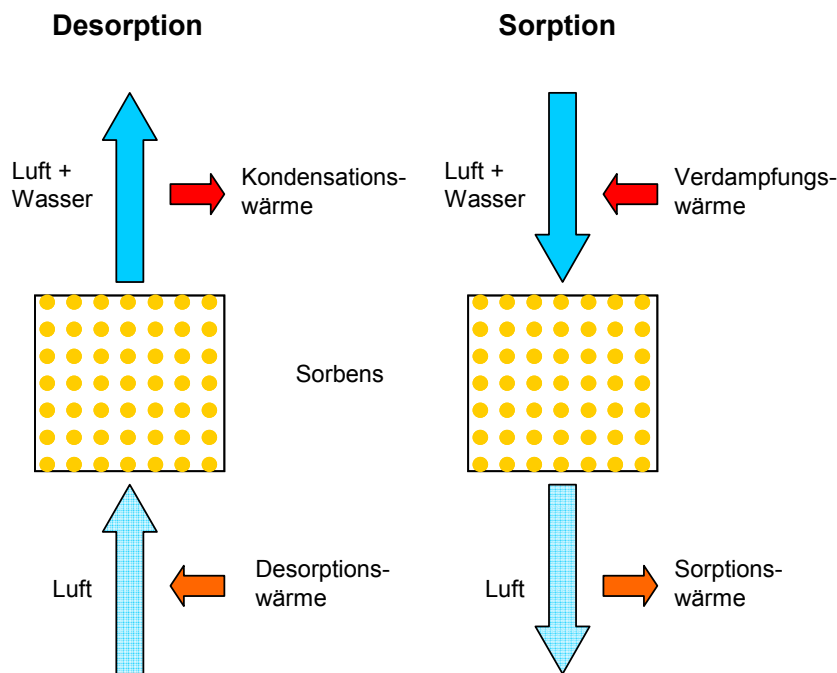


Abbildung 2.3: Offenes Sorptionssystem mit festem Sorbens

Durch heiße trockene Luft wird das feste Sorbens entwässert, wobei feuchte kältere Luft durch die Desorption des gebundenen Wassers entsteht. Mittels ungenutzter Energie kann das Wasser wiederum im Niedertemperaturbereich verdampft werden und dieses in einem Luftstrom zu dem Umkehrprozess der Sorption verwendet werden. Die dabei entstandene Sorptionswärme und die bei der Desorption gewonnene Kondensationswärme kann jeweils für Heizzwecke in zwei unterschiedlichen Temperaturniveaus verwendet werden.

Für die Anwendung eines thermochemischen Speichermaterials in einem offenen System ist der Temperaturhub zwischen Lufteingangs- und Austrittstemperatur bei der Sorption ein wesentliches Kriterium. Diese Temperaturerhöhung eines Luftstromes hängt von der durch die Sorption freigesetzten Energie ab, die zur Verfügung steht, um die Luftmasse zu erwärmen. Der Temperaturhub ist im Allgemeinen definiert als $\Delta T = T_{\text{aus}} - T_{\text{ein}}$ und das heißt, dass eine mögliche Temperaturerhöhung die Differenz der Temperatur bei Luftaustritt und Lufteintritt ist und wird wie folgt definiert:

$$\Delta T = \frac{Q_{\Delta T}}{m_{\text{Luft}} c_{p,\text{Luft}}} \quad (2.5)$$

In dieser Gleichung stellen m_{Luft} die Masse der zu erwärmenden Luft, $c_{p,\text{Luft}}$ die spezifische Wärmekapazität von Luft und $Q_{\Delta T}$ die zur Erwärmung der Luft benötigte Energie dar. $Q_{\Delta T}$ ist abhängig von der frei werdenden Sorptionsenthalpie (ΔH_{Sorp}) und der dabei umgesetzten bzw. sorbierten Wassermenge [10].

Der Temperaturhub eines Sorptionsprozesses kann daraufhin durch Einsetzen aller benötigten Faktoren mit der Gleichung (2.6) berechnet werden.

$$\Delta T = \Delta x \frac{\Delta H_{\text{Sorp}}}{c_{p,\text{Luft}} - \frac{\Delta x}{\Delta C} c_{\text{sorp,eff}}} \quad (2.6)$$

In dieser Gleichung sind $\Delta x = x_{\text{ein}} - x_{\text{aus}}$, (Massedifferenz aus eingetragener und ausgetragener absoluter Luftfeuchtigkeit), ΔH_{Sorp} ist die integrierte wirksame Sorptionswärme ΔH_D zwischen der Wasserbeladungsdifferenz ΔC ($\Delta C = C_{\text{Sorp}} - C_{\text{Des}}$), $c_{p,\text{Luft}}$ die spezifische Wärmekapazität von Luft und $c_{\text{sorp,eff}}$ die effektive Wärmekapazität des Sorbens. Diese Wärmekapazität des Sorbens berechnet sich aus der Summe der spezifischen Wärmekapazität des Sorbens und der des Wassers, welches im Sorbens gebunden ist ($c_{\text{sorp,eff}} = c_{p,\text{sorp}} + (C_{\text{Des}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}})$) [9].

Für einen optimalen Prozess der thermochemischen Wärmespeicherung sollte ein Sorptionssystem verschiedensten Anforderungen genügen. Diese sind u.a.:

- eine hohe Sorptionskapazität,
- eine große integrale Sorptionsenthalpie,
- hohe Diffusionskoeffizienten des Wasserdampfes,
- gute Wärmeleitfähigkeit,
- hohe hydrothermale Stabilität,
- ein geringer Preis und
- die ökologische Unbedenklichkeit [11].

Die meisten Sorbentien besitzen jedoch eine sehr geringe Wärmeleitung. Das bedeutet, man muss durch verbesserte Wärmetauscher den schnellen Abtransport der entstehenden Wärme realisieren, was jedoch wiederum einen hohen Kostenfaktor darstellt. Daraus ergibt sich auch, dass die Materialkosten möglichst gering gehalten werden müssen.

Für ein wirtschaftliches Betreiben von Sorptionsspeichern sollten deshalb die Materialien bei einer Lebensdauer von 30 Jahren bei 2 Zyklen pro Jahr weniger als 1 €/kg kosten und bei 150 Zyklen pro Jahr den Preis von 2 €/kg nicht überschreiten [12].

Neben der Entwicklung neuer und effektiverer Materialien konnten einige wenige Pilot- und Testanlagen zur thermochemischen Wärmespeicherung bis zum heutigen Zeitpunkt realisiert werden. Das Institut für Nachhaltige Energien der Arbeitsgemeinschaft Erneuerbare Energie (AEE-INTEC) in Gleisdorf Österreich errichtete im Frühsommer 2005 eine Pilotanlage auf der Basis von Silikagel und dem Reaktionsmedium Wasser. Das System mit 32 m² Flachkollektorfläche und zwei Sorptionsspeichern mit jeweils 500 kg Silikagel ist zur Beheizung eines Einfamilienhauses genutzt worden. Diese installierte Anlage sollte den Energieoutput aus dem vorhergehenden Projekt „Hydes“ (High Energy Density Sorption Heat Storage for Solar Space Heating) weiter erhöhen. Die theoretische Speicherdichte des Silikagels wurde mit 190 kWh/m³ bei einer Beladung von ca. 35% Wasser angegeben. Die erreichte Beladung betrug jedoch nur 3 - 13%, woraus sich eine Energiespeicherdichte von ca. 50 kWh/m³ ableitet. Dies bedeutete, dass der verwendete Sorptionsspeicher unter der Energiespeicherdichte eines Heißwasserspeichers liegt und nur der Vorteil einer verlustfreien Speicherung besteht [13].

Ein integrales Konzept zur solarthermischen Gebäudeheizung mit Sorptionswärmespeicher konnte an der Universität Stuttgart erarbeitet werden. In diesem Projekt wurde eine Versuchsanlage zur thermochemischen Wärmespeicherung geplant, konstruiert und aufgebaut. Dabei kam ein Versuchsspeicher mit einem Volumen von 0,1 m³ zum Einsatz, der mit kugelförmigen Adsorbentien sowie mit extrudierten monolithischen Wabenkörpern aus Zeolith betrieben werden kann. Bei einer erreichten Wasseraufnahme von 18% und einer Desorptionstemperatur von 170 °C konnte eine Energiespeicherdichte von 170 kWh/m³ erreicht werden [14].

In München wurde 2005 ein offener Sorptionsspeicher zum Lastausgleich in einem Fernwärmenetz realisiert. Dieser Speicher, der 7000 kg Zeolith enthält, wird nachts mittels Fernwärme geladen und versorgt tagsüber ein Schulgebäude mit der gespeicherten Wärme. Im Heizbetrieb werden 92% der geladenen Wärme wieder an das Gebäude abgegeben. Die erreichte Energiespeicherdichte liegt bei dieser Anwendung bei 124 kWh/m³. Ob ein solches Speichersystem letztendlich wirtschaftlich einsetzbar ist, hängt zum einen vom Wärmepreis und zum anderen von der Anzahl der Speicherzyklen ab. Es wird bei dieser Anlage von einer Amortisierungszeit von 6 - 7 Jahren ausgegangen [8].

Neben diesen Untersuchungen zur Speicherintegration steht wie bereits erwähnt die Weiterentwicklung von Materialien bezüglich der Speichereigenschaften sowie die Verbesserung der Zyklenstabilität, welche eine entscheidende Rolle in der Anwendung spielt, im Vordergrund neuerer Forschungsaktivitäten [15].

2.2 Adsorptive Wärmespeicherung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, kann man die thermochemische Wärmespeicherung in adsorptive und reaktive Prozesse unterteilen. Die physikalische Adsorption oder auch Physisorption beruht auf der Anlagerung von Molekülen auf der äußeren sowie inneren Oberfläche des Sorbens. Somit ist es für eine ausreichende Anlagerung von Wasser am Material und damit einhergehender Adsorptionswärme notwendig, sehr große Oberflächen zu erzeugen und zu nutzen.

Für eine Anwendung als hochporöse Sorbentien wurden bisher Silikagele, Zeolithe, phosphathaltige Netzwerkstrukturen (AIPOs und SAPOs) sowie MOFs (metal organic framework) untersucht.

Silikagel ist ein amorphes ungeordnetes SiO_2 dessen Mikrostruktur durch den Herstellungsprozess beeinflusst werden kann. Durch kontrollierte Syntheseparameter ist es möglich, eine bestimmte Porosität mit einem durchschnittlichen Porenradius in einer großen Bandbreite zu erreichen. Silikagele sind relativ preisgünstige Adsorbentien und werden häufig als Trocknungsmittel und zur Katalyse verwendet [16].

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit einem Netzwerk aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern (T-Atome), die mit einem Sauerstoffatom am Eckpunkt des Tetraeders verbunden sind. Die dreiwertigen Aluminiumionen führen zu einer negativen Ladung, die mit austauschbaren Kationen kompensiert werden kann. Die Mikrostruktur der Zeolithe erlaubt einen Austausch dieser Kationen und die reversible Ad- und Desorption von Wassermolekülen. Abhängig von der Verbindung der T-Atome können unterschiedlichste Zeolithstrukturen entstehen, bei denen Poren und Hohlräume in verschiedenen Größen gebildet werden können [17]. Beispielhaft ist in der Abbildung 2.4 a die Struktur eines Zeolith vom Typ Faujasit dargestellt. Durch Veränderungen des Si/Al-Verhältnisses oder den Austausch der Kationen lassen sich Zeolithe hinsichtlich ihrer Anwendung modifizieren.

Neuere Materialklassen mit zeolithähnlichen Strukturen stellen die Aluminiumphosphate (AIPO) und Silikoaluminiumphosphate (SAPO) dar. Die kristallinen Aluminiumphosphate (Abbildung 2.4 b) bestehen aus strikt alternierend angeordneten AlO_4 - und PO_4 -Tetraedern, die ein mikroporöses Netzwerk ausbilden. Im Gegensatz zu den Zeolithen weisen die AIPOs ein elektrisch neutrales Gitter auf, da sie keine Kationen zur Kompensation der negativen Ladung benötigen. Durch partielle Substitution von Aluminium durch verschiedene Elemente wie Mg, Mn, Fe, Co oder Zn konnte die Klasse der Aluminiumphosphate deutlich erweitert werden [18].

Der Einbau von Silizium in das Gerüst des Aluminiumphosphates führt zu der Materialklasse der Silikoaluminiumphosphate (Abbildung 2.4 c). Neben neuartigen Strukturen ist es mit diesen SAPOs auch möglich Strukturen zu erzeugen, die den Zeolithen und AIPOs ähnlich sind [19].

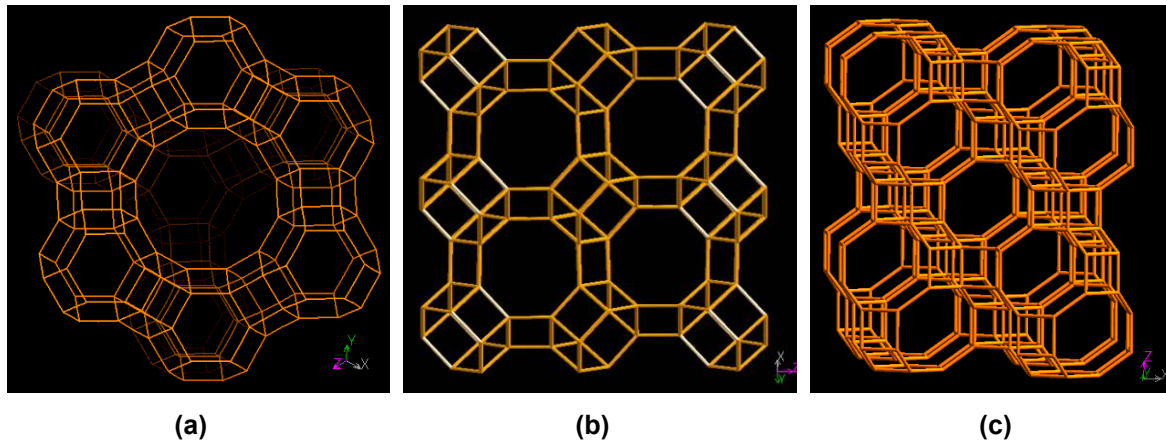


Abbildung 2.4: Gerüststrukturen von einem Zeolith-Faujasit (a), ALPO-18 (b) und SAPO-34 (c)

Die einzelnen Gerüststrukturen des Zeoliths und der zeolithähnlichen Materialien in der Abbildung 2.4 wurden aus der „Database of Zeolite Structure“ entnommen [20].

Neben der Anwendung zur Wasserstoffspeicherung werden in letzter Zeit metallorganische Gerüststrukturen zur Eignung als Materialien zur thermochemischen Wärmespeicherung untersucht. So konnte ein Vertreter dieser Materialklasse das $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als geeignet identifiziert werden [12]. Dieses Material besteht aus Cu_4O^{6+} -Clustern, die mit Benzoltricarboxylat-Linkern (BTC) verknüpft sind [21]. In Abbildung 2.5 (aus [22]) ist eine solche Struktur dargestellt.

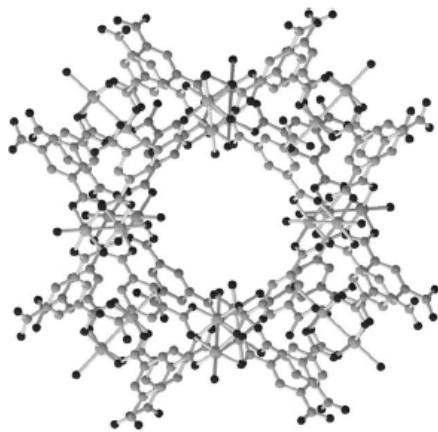


Abbildung 2.5: Metallorganische Gerüststruktur $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Natürliche Zeolithe sowie Silikagele benötigen für eine hinreichende Wärmefreisetzung eine hohe Entwässerungstemperatur. Die anderen Materialien scheinen aussichtsreich für eine Anwendung aufgrund der hohen Wärmespeicherkapazität zu sein, sind jedoch durch aufwendige Templatsynthese für eine Anwendung als Material zur saisonalen Wärmespeicherung zu preisintensiv. Sie könnten jedoch Verwendung für die Kurzzeitspeicherung bzw. in Wärmepumpen d.h. für eine hohe Zyklenanzahl finden.

2.3 Thermochemische Wärmespeicherung mit Salzhydraten

Die thermochemische Wärmespeicherung auf Basis der exothermen Hydratation von entwässerten Salzhydraten könnte den Vorteil einer einfacheren Materialherstellung bei großen Wärmespeichermengen und dadurch eines niedrigen Herstellungspreises besitzen. Die Gleichung (2.7) zeigt eine vereinfachte Form dieser reversiblen Reaktion, mit der es möglich ist, Wärme im Niedertemperaturbereich zu speichern.



Die Entwässerung des Salzhydrates kann beispielsweise durch solare Wärme, die durch Solarkollektoren erzeugt werden kann, erfolgen. Ein solcher energetischer Be- und Entladekreislauf mit einer Entwässerung durch solarthermische Wärme ist in der Abbildung 2.6. zu sehen.

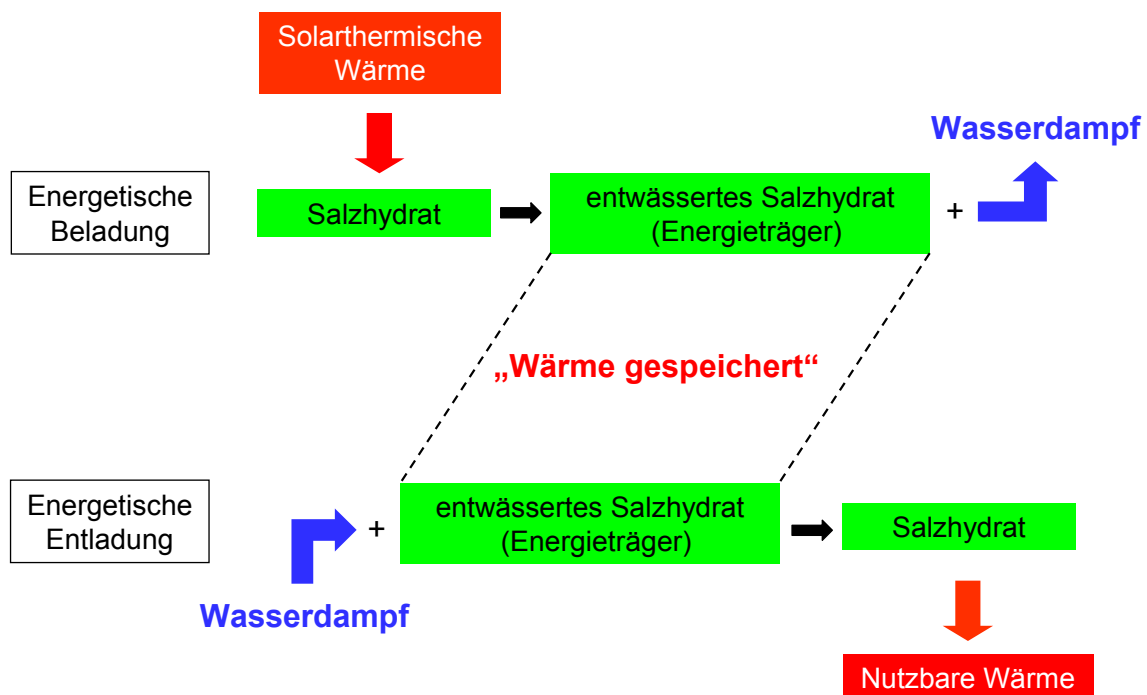


Abbildung 2.6: Kreislauf der thermochemischen Speicherung mit Salzhydraten

Durch die solarthermische Wärme wird das Salzhydrat entwässert, wobei Wasserdampf freigesetzt wird. Bei Trennung dieser beiden Stoffe (entwässertes Salzhydrat und Wasserdampf) ist nun die Wärme nahezu unbegrenzt gespeichert. Führt man zu dem Zeitpunkt der Wärmenutzung dem Salz den Wasserdampf wieder zu, reagiert dieses unter Wärmefreisetzung zu einer höheren Hydratstufe oder einer Salzlösung.

Neben der direkten Verwendung des Salzes kann es ebenfalls als Aktivstoff in offenporige Sorbentien eingebracht werden, um deren Energiespeicherdichte zu erhöhen. Solche Materialien wurden erstmals am Boreskov-Institut für Katalyse in Nowosibirsk synthetisiert und charakterisiert [23, 24]. Diese sogenannten SWS-Materialien (Selective Water Sorbents) bestehen aus einem Silikagel, welches mit Calciumchlorid imprägniert worden ist. Diese imprägnierten Materialien besaßen eine deutlich höhere Wasseraufnahme als das Silikagel ohne eingelagertes Salz, wobei bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken das Salz in den Poren kristallin vorlag und bei höheren in den gelösten Zustand überging. Untersuchungen an diesem Material bescheinigten diesem aber eine unzureichende Zyklenstabilität aufgrund von irreversiblen Hydrolyseerscheinungen [12]. Verschiedene Trägermaterialien mit materialspezifischer Porenverteilung im Mikro- bzw. Mesoporenbereich (z.B. poröser Kohlenstoff, Korund, Vermiculit) wurden daraufhin mit unterschiedlichen Salzen wie z.B. Sulfaten, Bromiden oder Nitraten imprägniert und die Eigenschaften der so hergestellten Kompositmaterialien untersucht [25-29]. So konnten Einflüsse auf die Wasseraufnahmekapazität, wie beispielsweise die Porengröße des Trägermaterials sowie die Art und Menge der sich im Träger befindlichen Salze, aufgezeigt werden.

Eine schematische Darstellung solcher Kompositmaterialien aus offenporigem Träger und imprägniertem Salzhydrat zeigt Abbildung 2.7.

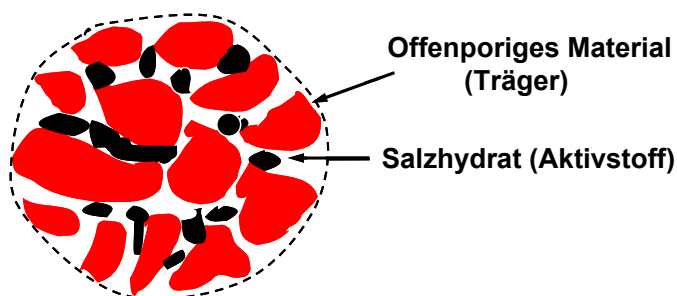


Abbildung 2.7: Kompositmaterial aus Träger und Salzhydrat

Von der Forschergruppe der Zeosys GmbH in Berlin wurden ebenfalls Kompositmaterialien hergestellt und neben reinen Salzhydraten charakterisiert. Es wurden kugelförmige Zeolithe und verschiedene pulverförmige Trägermaterialien mit diversen Salzhydraten imprägniert, so dass etwa 100 verschiedene Kompositmaterialien hergestellt worden sind. Diese Materialien wurden einem Testprogramm unterzogen, welches statische und dynamische Desorptionsuntersuchungen mittels TG und DSC, kalorimetrische Untersuchungen, Messungen der Sorptionsisothermen und Untersuchungen in einem Versuchsspeicher beinhaltete. Bei Untersuchungen an reinen Salzhydraten konnte festgestellt werden, dass Magnesiumsalze besonders hohe Desorptionswärmen aufwiesen, da diese Salze Wassermoleküle stärker binden können als andere Erdalkalisalze.

Weiterhin wurde bei Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität von verschiedenen Salzhydraten bei einigen Nitraten und Alaunen eine Zersetzung der Salze festgestellt. Es wurde weiterhin die Aussage getroffen, dass sich kristalline Salzhydrate nicht direkt zur thermochemischen Wärmespeicherung eignen, da sie während zyklischen Be- und Entwässerungen immer weiter zerfallen, bis schließlich die Salze pulverisiert vorliegen. Dies ist nachteilig für die Anwendung in technischen Speichern und kann die Wasserdampfzufuhr negativ beeinflussen. Die Variation des Salzgehaltes innerhalb der Träger zeigte bis zu einem bestimmten Maximum ein lineares Verhalten zwischen Salzgehalt und Erhöhung der Sorptionswärme. Ab diesem Maximum findet ein Verstopfen der Poren bei den Sorptionsprozessen statt und der Eintritt von Wasserdampf wird gehindert. Bei niedrigen Sorptionstemperaturen (20 °C) und niedrigen Dampfdrücken (10 mbar) überstieg die Sorptionskapazität eines Kompositmaterials aus einem Zeolith mit Calciumchlorid die des zum Vergleich untersuchten nicht imprägnierten Zeolithen sehr deutlich. Dies veränderte sich aber bei höheren Sorptionstemperaturen, bei denen der Zeolith die größte Energiespeicherdichte besaß. In einem 1,5 Liter fassenden Versuchsspeicher konnte für eine Kompositmaterial, das aus Zeolith mit imprägniertem CaCl_2 bestand, eine Wärme von 0,175 kWh/kg und eine maximale Speichertemperatur von 92 °C bei einer vorherigen Entwässerung bei 200 °C gemessen werden [11].

Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass durch Aufbringen auf die meisten verwendeten Trägermaterialien die Wasseraufnahme von Erdalkalichloriden (MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2) deutlich erhöht werden kann. Bei den Untersuchungen des Poreneinflusses auf die Wärmespeicherkapazität wurde festgestellt, dass bei imprägnierten Zeolithen die Wasseraufnahme durch das Salz, welches die Poren blockierte, abnahm. Aufgrund des Ad- und Desorptionsgleichgewichtes erschien den Autoren letztendlich $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ am geeignetsten als Aktivstoff zur Wärmespeicherung.

Bei der Sorption von Kompositmaterialien mit imprägniertem CaCl_2 konnte ein Trägereinfluss bzw. ein Einfluss der Porosität festgestellt werden. Mikroporöse Trägermaterialien vergrößerten beispielsweise den Temperaturhub bei gleichzeitiger Verringerung der Speicherkapazität und Verschlechterung der Kinetik der Aufnahme und Abgabe des Wassers. Weiterhin ist die Art des Trägermaterials auch für die Stabilität des Gesamtmaterials und die Kinetik bei der Be- und Entladung verantwortlich [30]. Kompositmaterialien aus Attapulgit und CaCl_2 benötigen niedrigere Entwässerungstemperaturen als beispielsweise Zeolithe [31] und besitzen eine große Energiespeicherdichte durch ihr hohes Wasseraufnahmevermögen. Da die Bindungsstärke des Wassers bei den Salzhydraten vergleichsweise gering ist und nahe an der Kondensationswärme des Wassers liegt, ermöglichen sie einen mittleren Temperaturhub von 20 K [32].

Aufgrund der Hydrolyseneigung von Chloriden wurden auch Kompositmaterialien mit verschiedenen Salzhydraten schwerflüchtiger Säuren hergestellt. Dabei wurden auch die Sorptionseigenschaften verschiedener Trägermaterialien in Verbindung mit Magnesiumsulfat-Hydraten untersucht. Deren Charakterisierung zeigte, dass die Eigenschaften dieser Materialien bezüglich der Eignung zur Wärmespeicherung durch die hohen Wasserdampfpartialdrücke, die das Magnesiumsulfat für eine Wasseraufnahme und Hydratbildung benötigt, deutlich schlechter ausfielen, als die Eigenschaften der Komposite die mit Calciumchlorid imprägniert waren. So konnte ein Kompositmaterial aus Poolkohle und 12 ma.-% MgSO_4 bei einer Entwässerung bei 200 °C nur eine maximale Temperatur im Speicher von 68 °C mit einer Wärmefreisetzung von 0,1 kWh/kg erreichen. Somit erscheinen, bei den verwendeten Sorptionsbedingungen, die Kompositmaterialien mit Magnesiumsulfat für den Einsatz als thermochemisches Energiespeichermaterial eher ungeeignet [21]. Durch Verwendung größerer Wasserdampfpartialdrücke während des Sorptionsprozesses entstehen höhere Hydratstufen und somit könnte dieses Salz dennoch Anwendung als Wärmespeichermaterial finden.

Für den Einsatz von Salzhydraten als Aktivstoff in offenporigen Trägermaterialien ergeben sich letztendlich verschiedene Anforderungskriterien. Sie müssen u.a. eine hohe Hydratationsenthalpie bei einer reversiblen Wasseraufnahme und -abgabe in einem möglichst engen Temperaturbereich besitzen. Weiterhin sollten sie hydrothermal stabil sein, d.h. sie dürfen sich während der zyklischen Vorgänge nicht zersetzen und sollten bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken möglichst viel Wasser unter einer hohen Wärmefreisetzung aufnehmen.

3. Systeme von Salzen und Salzhydraten in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit

Die Reaktionen von festen Salzen und Salzhydraten mit Luftfeuchtigkeit spielen in verschiedenen Gebieten eine Rolle. Zu erwähnen wäre dabei insbesondere die Zerstörung von porösen Bauwerkstoffen durch Salze bzw. Salzhydrate bei klimatischen Änderungen in der Umgebung. Durch Veränderungen von Luftfeuchtigkeit und Temperatur kann es je nach vorliegender Salzart zu Ausblühungen sowie Kristallisations- bzw. Hydratationsschädigungen kommen [33-35]. Ebenfalls zu erwähnen wäre der Einfluss der Umgebungs- bzw. Luftfeuchtigkeit bei der Reaktion von entwässertem Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in der Baustoffindustrie. So können sich die Reaktivität sowie der Wasseranspruch bei der Herstellung und Verarbeitung von Calciumsulfat-Bindemitteln durch Anlagerung von Wasser aus der Luft erheblich ändern [36-38].

Ob sich bei der Wasseraufnahme eines Salzes über den Wasserdampf eine Salzlösung oder ein festes Salzhydrat ausbildet, hängt von der Umgebungsfeuchte (r.F.) in Bezug zur Deliqueszenzfeuchte (DRH) des Salzes ab. Überschreitet der Dampfdruck des Wassers in der Luft die Deliqueszenzfeuchte, die von der Salzart und der Temperatur abhängig ist, nimmt das Salz durch Partialdruckunterschiede Wasser aus der Umgebung auf und geht so lange in Lösung bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Dieser Prozess kann in einzelne Stufen unterteilt werden, die in Abbildung 3.1 (nach [39]) dargestellt werden.

Als erster Teilschritt wird Wasserdampf an der Kristalloberfläche adsorbiert und bildet einen dünnen Wasserfilm. Sobald die Deliqueszenzfeuchte erreicht wird, löst sich das Salz in diesem Wasserfilm auf und es entsteht eine oberflächige gesättigte Salzlösung. Unter diesen Bedingungen sind drei Phasen im Gleichgewicht: die gesättigte Salzlösung, der feste Salzkristall und der Wasserdampf der umgebenden Luft [40]. Steigt die Luftfeuchte weiter an schreitet die Auflösung so lange voran, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Luftfeuchte und Wasserdampfpartialdruck der gesättigten Salzlösung einstellt.

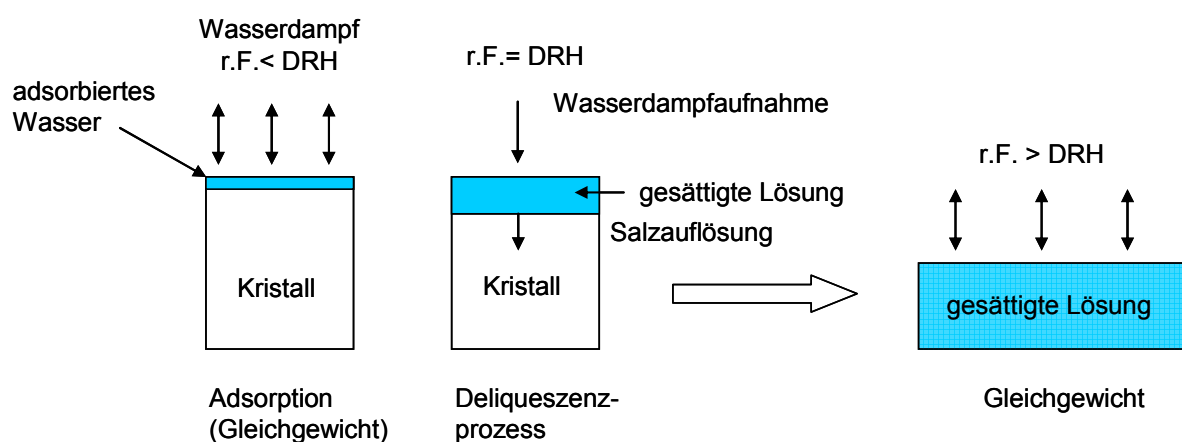


Abbildung 3.1: Prozess der Deliqueszenz

Die Deliqueszenzfeuchte eines Salzes lässt sich nach Gleichung (3.1) aus dem Phasengleichgewicht zwischen einer wässrigen Salzlösung und Wasserdampf ($\mu_{\text{Salzlösung}} = \mu_{\text{Wasserdampf}}$) herleiten [41].

$$\mu_{\text{W,fl}}^{\circ} + RT \ln(a_{\text{W}}) = \mu_{\text{W,g}}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) \quad (3.1)$$

In dieser Gleichung stellen μ_{W}° die Standardpotentiale von Wasser, p den Wasserdampfpartialdruck, p° den Sättigungspartialdruck bei einer Temperatur T und a_{W} die Wasseraktivität der Lösung dar. Da die Standardpotentiale μ_{W}° gleich sind, ergibt sich nach Gleichung (3.2) der Zusammenhang, dass die Luftfeuchtigkeit bei einer konstanten Temperatur dem Wasseraktivitätskoeffizienten a_{W} gleichzusetzen ist.

$$a_{\text{W}} = \frac{p}{p^{\circ}} = r.F. \quad (3.2)$$

Liegt eine gesättigte Lösung vor, so entspricht nach Gleichung (3.3) die Wasseraktivität dieser Lösung ($a_{\text{W, gesättigt}}$) bei gegebener Temperatur der Deliqueszenzfeuchte (DRH) des Salzes.

$$a_{\text{W, gesättigt}} = \text{DRH} \quad (3.3)$$

Betrachtet man nun gemischte Salzsysteme, treten neben den Wechselwirkungen der Einzelsalze auch Wechselwirkungen zwischen den Salzen des Gemisches auf [41]. Eine theoretische Abhängigkeit der Mischungszusammensetzung ohne Ausbildung eines Doppelsalzes und der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Deliqueszenzfeuchte ist in Abbildung 3.2 (nach [42]) als Zustandsdiagramm dargestellt.

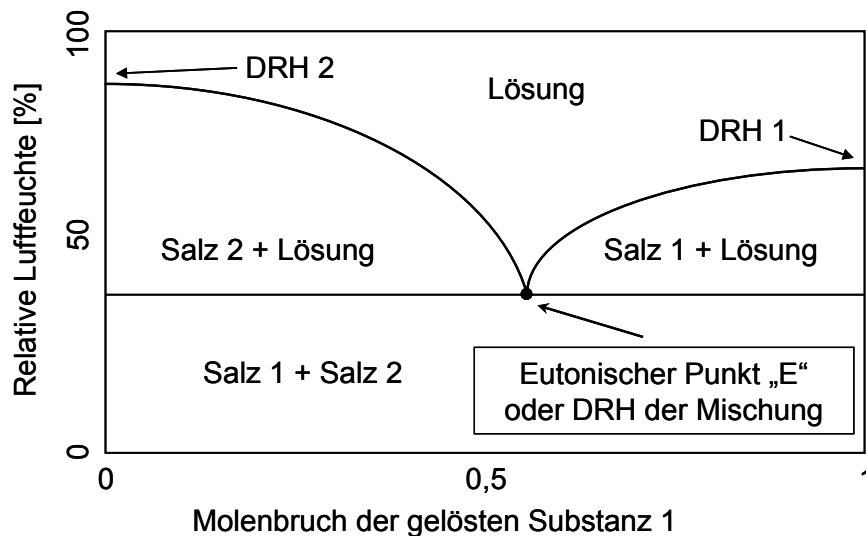


Abbildung 3.2: Deliqueszenzverhalten als eine Funktion des Molenbruchs einer Mischsalzlösung

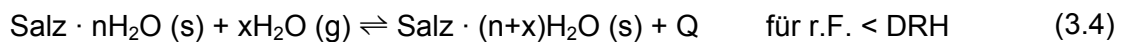
Die Deliqueszenzfeuchte einer Salzmischung ist prinzipiell geringer als die der Einzelkomponenten [43]. Dieses Phänomen kann man mit der kolligativen Eigenschaft der Dampfdruckerniedrigung erklären. Diese Eigenschaft besagt, dass die Erniedrigung des Dampfdruckes nur von der gelösten Anzahl an Ionen abhängig ist und nicht von der Art des Salzes. Durch die höhere Ionenkonzentration einer gelösten Salzmischung im Gegensatz zu einem Einzelsalz sinkt auch die Wasseraktivität und damit der Wasserdampfpartialdruck über der Lösung [44]. Übersteigt nun die relative Luftfeuchte über einer festen Salzmischung deren Deliqueszenzfeuchte, findet die Lösungsbildung zuerst am sogenannten eutonischen Punkt E der Mischung statt, bei dem die Lösung gleichzeitig bezüglich aller Komponenten gesättigt ist. Die relative Luftfeuchte am Punkt E (siehe Abbildung 3.2) entspricht der Deliqueszenzfeuchte der Mischung und beinhaltet die geringste relative Luftfeuchte die mit der Lösung koexistieren kann [45]. Das bedeutet, dass bei einer gegebenen Temperatur der eutonische Punkt die Zusammensetzung der Mischung darstellt, bei der beide Salze die Grenze ihrer Löslichkeit erreicht haben. Dies ist bei der Mischungszusammensetzung der Fall, bei der die Wasseraktivität aller möglichen Mischungsverhältnisse am geringsten ist [46].

Wenn man einen Molenbruch des gelösten Salzes 1 betrachtet, der sich links des eutonischen Punktes befindet und verringert die relative Luftfeuchte, so fällt zuerst an der Deliqueszenzlinie das Salz 2 aus. Wird die Luftfeuchte anschließend weiter verringert, bildet sich das feste Salz 2 und der Molenbruch des gelösten Salzes 1 steigt an.

Betrachtet man nun eine Erhöhung der relativen Luftfeuchte und startet mit zwei festen Salzen unterhalb des eutonischen Punktes, erreicht man letztendlich diesen Punkt E und die Salzmischung beginnt mit der Wasseraufnahme. Beide Salze lösen sich bis das niedriger deliqueszierende Salz (Salz 1) aufgebraucht ist.

Eine weitere Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit führt zu einem fortgesetzten Lösen des verbleibenden Salzes (Salz 2) in der Lösung des anderen Salzes und der Molenbruch entfernt sich vom Punkt E der Salzmischung. Dies kann je nach vorliegender relativer Luftfeuchte zu einer vollständigen Auflösung und weiteren Verdünnung der Salzlösung führen [42].

Prinzipiell bestehen bei der Wasseraufnahme von vollständig entwässerten Salzhydraten (Anhydrate) oder teilentwässerten Hydraten zwei mögliche Reaktionswege. Diese Reaktionstypen, die abhängig von der Deliqueszenzfeuchte des Salzes oder der Salzmischung sind, kann man mit den Gleichungen (3.4) und (3.5) darstellen.



(Salz + Wasserdampf \rightleftharpoons Salzhydrat + Wärme)

Reaktionstyp I: „fest/gasförmig-fest“

Die Hydratation, die nach Gleichung (3.4) eine Reaktion von einer niedrigeren Hydratstufe zu einer höheren Stufe darstellt, ist eine fest-fest-Reaktion bei der Wärme durch die Hydratation freigesetzt wird. Da die relative Luftfeuchte unterhalb der Deliqueszenzfeuchte liegt, kann auf dem Kristall ein adsorbierter dünner Wasserfilm zu finden sein, der abhängig von der vorherrschenden Luftfeuchte mindestens als Monolage vorliegt [47]. Aus diesem Wasserfilm heraus erfolgt dann ein diffusiver Einbau des Wassermoleküls in das Kristallgitter. Eine zwischenzeitliche Lösungsbildung ist jedoch aufgrund der geringen Deliqueszenzfeuchte niedriger Hydratstufen möglich, aus der jedoch ein festes Salzhydrat wieder auskristallisiert [48].

Nach der Gleichung (3.5) kann man das Produkt der Reaktion des entwässerten Hydrates mit dem Wasserdampf entweder als eine vollständige Lösung oder als Zwischenstufe zwischen kristallinem Salz und Lösung (pastöse Masse) definieren. Der Endzustand hängt hierbei von der Deliqueszenzfeuchte des Salzes und der relativen Luftfeuchte in der Umgebung des Salzes ab. Je größer dieser Unterschied ist, desto mehr nimmt das Salz Wasser auf und geht in Lösung. Aufgrund der Änderung des Reaktionsproduktes zu einer Salzlösung wird das Produkt im Hinblick auf den Aggregatzustand im Folgenden als flüssig bezeichnet.



für $r.F. > DRH$

(Salz + Wasserdampf \rightleftharpoons Salzlösung + Wärme)

Reaktionstyp II: „fest/gasförmig-flüssig“

Diese Reaktion kann man in einzelne Teilreaktionen unterteilen, bei denen unterschiedliche Wärmebeiträge zu verzeichnen sind. Nach der oberflächigen Adsorption des Wassers erfolgt eine Hydratation des Salzes, welches anschließend in Lösung geht. Je nach Differenz zwischen Deliqueszenzfeuchte und relativer Luftfeuchtigkeit löst sich das Salz zuerst auf und es findet eine Verdünnung der Lösung statt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem Wasserdampfpartialdruck der Lösung und der Umgebung eingestellt hat. Somit ist die Reaktionswärme in diesem Fall die Summe aus Kondensations-, Hydratations-, Lösungs- und Verdünnungswärme, wobei die Lösungswärme auch endothermen Charakter besitzen kann. Der Vorgang der Verdünnung einer gesättigten Salzlösung wird auch als Absorption bezeichnet. Diese Absorption von Wasserdampf in einer Salzlösung wird kommerziell zur Entfeuchtung von Raumluft und in Wärmepumpen genutzt. Hierbei wird Wasser aus der Luft in einer gesättigten Salzlösung kondensiert, die durch einen Wärmeeintrag wieder aufkonzentriert wird.

Für die Verwendung von Salzhydraten als Aktivstoff zur thermochemischen Wärmespeicherung werden Salzhydrate benötigt, die bei einer bestimmten Desorptionstemperatur viel Wasser abgeben und dieses bei festgelegten Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten unter hoher Wärmeabgabe wieder aufnehmen. Diese Bedingungen werden durch die Art der Speicherung (offenes oder geschlossenes System) und eine mögliche Entwässerungstemperatur vorgegeben.

Bis zum heutigen Zeitpunkt wurden vordergründig vor allem Chloride und Bromide untersucht, die eine niedrige Deliqueszenzfeuchte besitzen und viel Wasser bei niedrigen Luftfeuchten aufnehmen können. Diese besitzen zwar einen hohen Wärmeumsatz und eine hohe Löslichkeit in Wasser, jedoch können ihre Hydrolyse- und Korrosionsneigungen von Nachteil sein [11]. Durch Kontakt von Bauteilen eines Speichers mit Chlorwasserstoff (HCl), der durch Hydrolyse von den Chloriden entsteht oder mit den sauren Lösungen der Salze, besteht die Möglichkeit der Korrosion dieser Speicherelemente, die zu einer Reduzierung der Speichermenge und kompletten Zerstörung des Speichers führen kann. Weiterhin kann sich die niedrige Deliqueszenzfeuchte der Chloride, d.h. die relative Luftfeuchte, bei der das Salz Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt und zerfließt bzw. löst, als nachteilig erweisen, da das Salzhydrat aus den Poren eines Trägermaterials heraustreten kann. Sulfate und generell Salze schwerflüchtiger Säuren besitzen dagegen im Allgemeinen eine höhere Deliqueszenzfeuchte sowie ein geringes Korrosionspotential. So besteht die Möglichkeit, durch günstige Kombinationen beider Salzarten, die vorteilhaften Eigenschaften, wie Wasseraufnahme und hydrothermale Stabilität, zu verbinden. Durch geeignete Mischungen sollte es weiterhin möglich sein, das Material an vorgegebene Betriebsbedingungen, wie Sorptionstemperatur und Wasserdampfpartialdruck, anpassen zu können.

4. Untersuchungen zur Hydratation von entwässerten Magnesiumsulfat-Hydraten mit Wasserdampf

4.1 Vorbemerkungen

Das System $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurde als Basissystem für die Untersuchungen ausgewählt, da dynamische Untersuchungen der Dehydratation mittels DSC eine hohe Wärmefreisetzung bei der Hydratation erwarten lassen [11]. Mit diesem System, in dem die thermodynamischen Daten der einzelnen Magnesiumsulfat-Hydratphasen weitgehend bekannt sind, sollten die angewendete Messmethodik sowie das kinetische Verhalten der Hydrationsvorgänge überprüft werden. Weiterhin ist mit einer Temperatur von 130 °C eine ausreichende Entwässerung möglich, da sich diese leicht durch Solarkollektoren realisieren lässt [49]. Zusätzliche Vorteile der Verwendung von Magnesiumsulfat sollten sein, dass es in ausreichenden Mengen als Abfall- oder Nebenprodukt vorhanden ist sowie die Lösungen von Erdalkalisulfaten im Gegensatz zu den oft verwendeten Calciumchlorid, im neutralen Bereich liegen und weniger korrosiv als die Halogenide wirken [50].

Das Magnesiumsulfat kann als temperaturabhängiger Bodenkörper mit 12, 7, 6, 1 mol Wasser als Hydrat vorliegen [51]. Neuere Untersuchungen ergaben, dass im Temperaturbereich von -3,9 °C und +1,8 °C nicht das $\text{MgSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sondern $\text{MgSO}_4\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Meridianiit) vorliegt [52]. Epsomit ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Hexahydrit ($\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Kieserit ($\text{MgSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$) liegen als natürliche thermodynamisch stabile Minerale auf der Erde vor [53].

Die Kristallstrukturen dieser Hydratphasen wurden in Hawthorne et al. [54] beschrieben. Epsomit $\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ ist ein Mineral, bei dem der SO_4 -Tetraeder direkt mit dem $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder über eine Wasserstoffbrückenbindung verbunden ist. Durch Abspaltung des einen nicht oktaedrisch gebundenen Wassers kann es sich schnell in Hexahydrit $\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{SO}_4)$ umwandeln. Mit steigender Entwässerung bildet sich zuerst Starkeyit ($\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und anschließend Kieserit ($\text{MgSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$).

Weitere Hydrate mit 3 und 1,25 mol Wasser können auf synthetischem Weg hergestellt werden [55]. Die Hydratstufen 2, 4 und 5 sind bei keiner Temperatur im Gleichgewicht mit einer wässrigen Lösung, können jedoch als Ausblühungen beobachtet werden [51, 53, 55]. Die Abbildung 4.1 zeigt ein Phasendiagramm des Systems $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit nach Steiger [56].

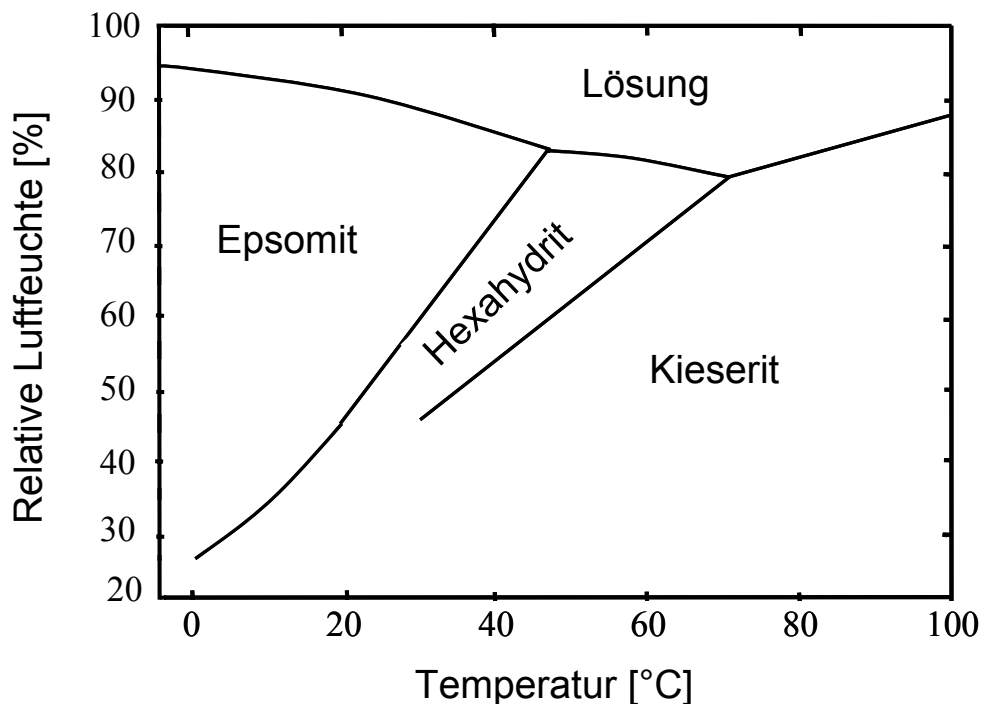


Abbildung 4.1: Phasendiagramm von Magnesiumsulfat-Hydraten in Abhängigkeit der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit

Nach Gleichung (3.4), bei der ein festes Produkt bei der Reaktion mit Wasserdampf entsteht, gibt es die Möglichkeit, dass die Deliqueszenzfeuchte eines niederen Hydrates überschritten wird und sich eine Lösung ausbildet, die bezüglich höherer Hydratstufen übersättigt ist, welche dann sehr schnell wieder auskristallisieren können. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion von Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zu höheren Hydratstufen. Ist die Deliqueszenzfeuchte des Kieserits überschritten, löst sich dieser auf und Hexahydrit ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kristallisiert aus der Lösung aus [48]. Da das Endprodukt ein festes Salzhydrat ist, kann man bei der energetischen Betrachtung diese Lösungsbildung und Kristallisation vernachlässigen, da sich die Werte im thermodynamischen Sinne aufheben.

Als Ausgangsstoffe für die Messung der Hydrationswärmen wurden ein Magnesiumsulfat-Hydrat mit einem niedrigen und einem mittleren Wassergehalt präpariert. Einerseits wurde Starkeyit ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) durch Entwässerung von Epsomit als stabile Phase hergestellt. Andererseits konnte ein Magnesiumsulfat-Hydrat mit niedrigem Wassergehalt in situ im Messsystem selbst unter definierten Bedingungen präpariert werden. Der thermogravimetrische erhaltene Wassergehalt dieses Hydrates betrug 1,3 mol.

Bei einer Temperatur von 30 °C besitzt der bei Umgebungsbedingungen thermodynamisch stabile Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) eine Deliqueszenzfeuchte von ca. 90% r.F. (siehe Abbildung 4.1). Aus diesem Grund wurde für die Untersuchungen zum Hydrationsverhalten der Magnesiumsulfat-Hydrate eine Luftfeuchte von 85% r.F., die unterhalb der Deliqueszenzfeuchte liegt, ausgewählt.

Die bei der Reaktion eines festen Salzes mit gasförmigem Wasser zu einem Salzhydrat entstehende Wärme kann theoretisch aus den einzelnen Standardbildungsenthalpien berechnet werden, wobei der höchste Beitrag durch die Kondensationswärme des Wassers von 44 kJ/mol geliefert wird.

In Abbildung 4.2 sind die berechneten Werte der Hydratationsenthalpien aus den beiden Ausgangsstoffen zum Epsomit, welches bei der vorgegebenen Bedingung von 30 °C und 85% r.F. als thermodynamisch stabiles Endprodukt vorliegen müsste (Werte aus [57]), dargestellt. Die Hydratationswärme setzt sich aus der Verdampfungsenthalpie ($\Delta_v H$) des Wassers und der Reaktionsenthalpie ($\Delta_R H$) von der Einbindung des Wassers in das Salz zusammen. Die Hydratationswärme berechnet sich somit aus der Differenz der Bildungsenthalpie des Epsomits, der Bildungsenthalpie des Ausgangsstoffes sowie der Bildungsenthalpie von gasförmigem Wasser ($\Delta_B H$; H_2O , g). Der theoretische Wert für die Enthalpie, die bei der Hydratation von $MgSO_4 \cdot 1,3H_2O$ zu Epsomit freigesetzt wird, beträgt somit -323,6 kJ/mol. Der analoge Wert für den Ausgangsstoff Starkeyit ($MgSO_4 \cdot 4H_2O$) ist -169,6 kJ/mol.

Für eine Anwendung als Wärmespeichermaterial ist es jedoch notwendig die berechneten thermodynamischen Werte mit dem kinetischen Verhalten bei der Reaktion mit gasförmigem Wasser in Beziehung zu setzen.

Ausgangszustand: Elemente unter Standardbedingungen ($\Delta_B H \stackrel{!}{=} 0$)

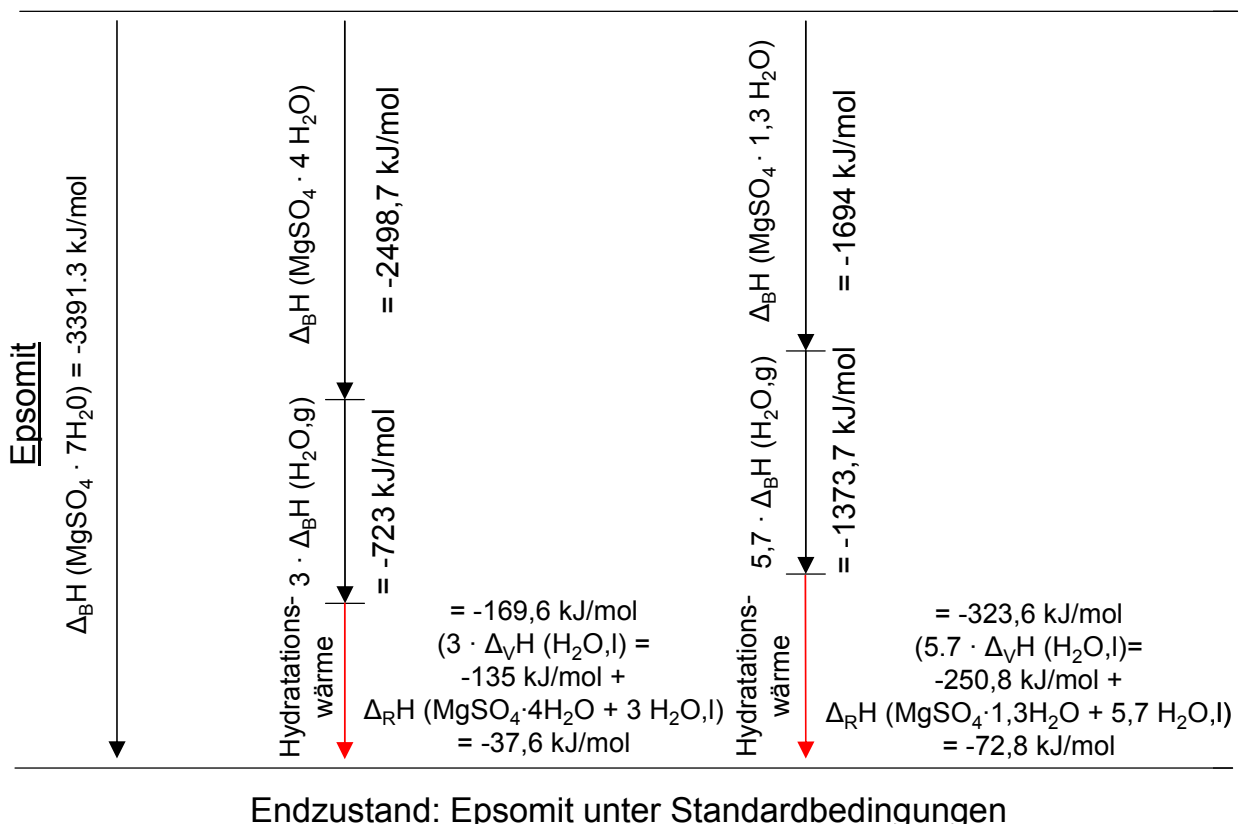


Abbildung 4.2: Berechnete Werte der Hydratationsenthalpie zum Endzustand Epsomit

4.2 Materialien und Messmethoden

4.2.1 Ausgangsmaterialien

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Starkeyit ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ war jeweils Magnesiumsulfat-Heptahydrat (Epsomit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Merck; Emprove®; Reinheit 99-100,5%) dessen Wassergehalt nach Lagerung des Sulfates über einer gesättigten NaCl-Lösung bei 75% r.F. 7 mol Wasser betrug. Diese Lagerung wurde durchgeführt, um ein definiertes Hydrat zu erhalten, da der summarische Wassergehalt des kommerziell bezogenen Hydrates geringer ist. Der Wassergehalt des so konditionierten Magnesiumsulfat-Hydrats wurde thermogravimetrisch mit einer gekoppelten DSC/TG (Setsys 16/18; Firma Setaram) bestimmt.

Die Phasenanalyse des Epsomits sowie der Ausgangsstoffe für die Untersuchungen des Hydratationsverhaltens erfolgte mit einem Röntgendiffraktometer (XRD 3003 TT; Firma Seifert), welches mit einer CuK_α -Röntgenquelle ausgestattet ist. Gemessen wurde in einem Winkelbereich von $4\text{--}70^\circ$ (2 Theta) mit einer Winkelauflösung von $0,03^\circ$. Die Phasenreinheit des eingesetzten Epsomits konnte quantitativ durch Rietveld-Verfeinerung (Auto Quan 2.6.2.0) bestätigt werden, da keine weiteren Hydratphasen gefunden wurden.

Starkeyit wurde aus Epsomit nach den in [53] beschriebenen Bedingungen in einem Trockenschrank bei 40°C und 10% r.F. hergestellt. Die so hergestellte Phase wurde mittels Thermogravimetrie und den Röntgendiffraktogrammen von Bauer [58] überprüft sowie durch Rietveld-Verfeinerung als reiner Starkeyit identifiziert. $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ wurde durch zweistündige Entwässerung von Epsomit im Kalorimeter bei 130°C und einer relativen Luftfeuchte von 5% r.F. bei 30°C in Form einer in-situ-Präparation erhalten.

Die typischen Kurven der Entwässerung von Epsomit und Starkeyit, die thermogravimetrisch mit einer Aufheizrate von 10 K/min bestimmt worden sind, zeigt Abbildung 4.3. Als Spülmedium ist dabei getrocknete Luft mit einem Volumenstrom von 0,7 l/h verwendet worden.

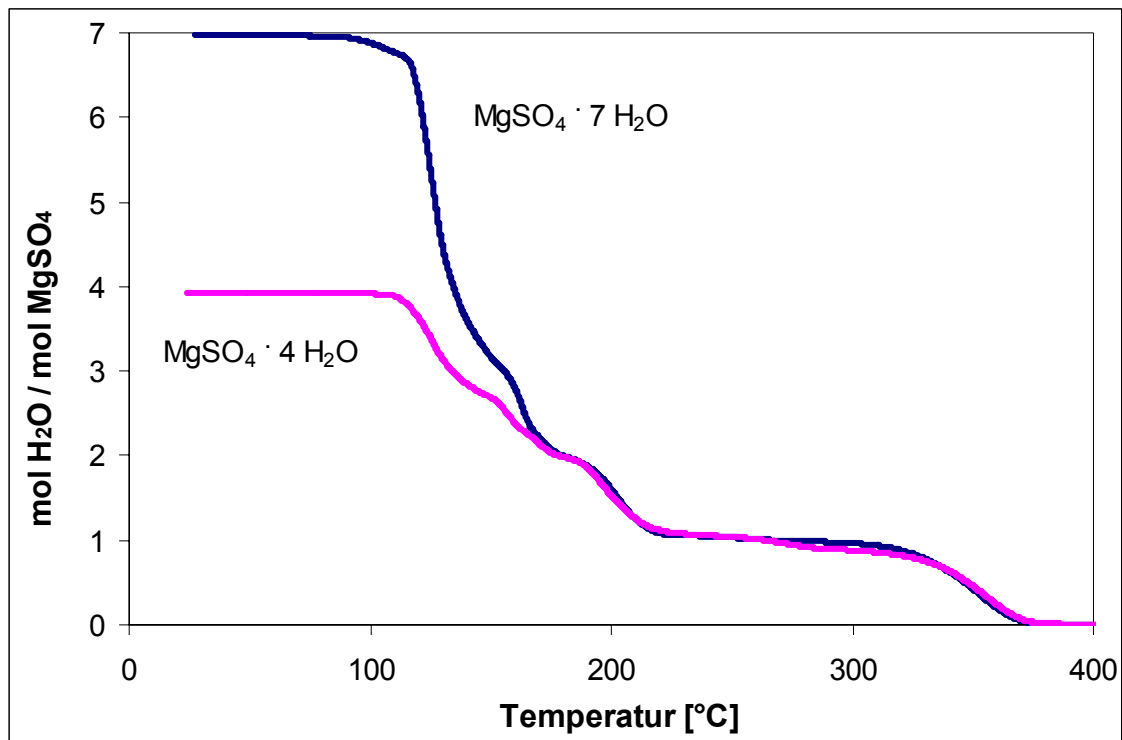


Abbildung 4.3: Entwässerungskurven von Epsomit und Starkeyit

Die charakteristische Entwässerungskurve des Epsomits zeigt einen deutlichen Wasserverlust bei ca. 110 °C, was der Bildung von $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht [59]. Nach Untersuchungen von Paulik et al. finden vor der Entwässerung von $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zwei inkongruente Schmelzprozesse bei 50 °C sowie 95 °C ohne Massenverluste statt. Bei ca. 50 °C bildete sich das Hexahydrat und bei 95 °C stehen drei Phasen (kristallines $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, eine bezüglich $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gesättigte Lösung und Wasserdampf) im Gleichgewicht. Die bezüglich $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gesättigte Lösung siedet bei einer Temperatur von 105 °C, wobei das $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als feste Phase zurück bleibt [60].

Ebenfalls bei ca. 110 °C wandelt sich der Starkeyit in $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ um. Die verbleibenden Stufen der Wasserabgabe verlaufen bei beiden Magnesiumsulfat-Hydraten analog. Bei ca. 130 °C und 160 °C wird jeweils 1 mol Wasser abgegeben, wobei das Anhydrat, also das wasserfreie Salz, ab 330 °C erhalten wird [59]. Als metastabile Zwischenphase sind in der Literatur auch Magnesiumsulfate mit 1,5 und 0,5 mol Wasser beschrieben worden [61].

4.2.2 Messmethode zur Bestimmung der Hydratationswärme

Die Messung der Hydratationswärme von Magnesiumsulfat-Hydraten, sowie der später folgenden Bestimmung der Sorptionswärmen von Kompositmaterialien erfolgte in einem offenen System mit einem Calvet-Kalorimeter C80 (Setaram), welches mit einem Wasserdampferzeuger „Wetsys“ (Setaram) gekoppelt war (siehe Abbildung 4.4).

Der Volumenstrom des zugeführten ungesättigten Wasserdampfes beträgt 50 ml/min und die Luftfeuchte während der Hydratation 85% r.F. bei 30 °C, was einem Wasserdampfpartialdruck von 36,1 mbar entspricht. Die in-situ-Präparation von $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ sowie die Messungen der Hydratationswärmen erfolgten in einer Zirkulationsmesszelle (Abbildung 4.5 aus [62]).

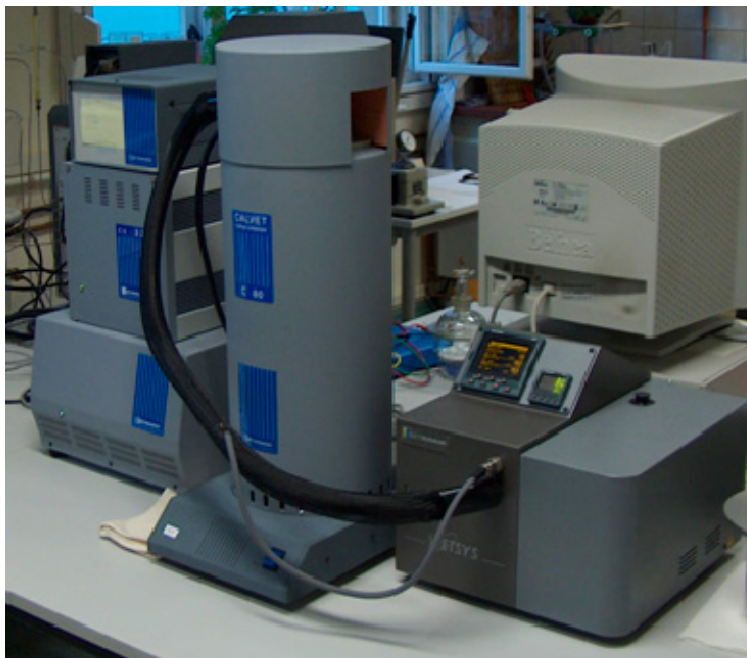
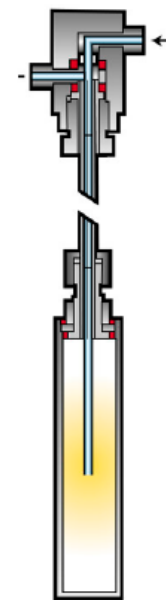


Abbildung 4.4: Messanordnung zur Bestimmung der Hydratations- und Sorptionswärmen



circulation cell

Abbildung 4.5: Messzelle

Das Programm zur Herstellung von $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Nachdem der Epsomit in die Messzelle eingefüllt worden ist (Bedingung 1) wurde das Salz mit 2 K/min auf 130 °C aufgeheizt. Daran anschließend wurde eine Haltezeit von 2 Stunden festgelegt, um ein konstantes Wärmeflussignal bei den Entwässerungsbedingungen zu erhalten (Bedingung 2). Das dabei verdampfende Wasser wurde mit trockener Luft (5% r.F. bei 30 °C) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min aus der Messzelle herausgeführt.

Unter den gleichen Festlegungen wurde das dehydratisierte Salz wieder auf eine Temperatur von 30 °C, bei der die Hydratationen stattfinden sollen, abgekühlt (Bedingung 3b). Nachdem sich wiederum ein konstantes Wärmeflussignal bei dieser Temperatur eingestellt hat, wurde die Luftfeuchtigkeit schlagartig auf 85% r.F. erhöht (Bedingung 4).

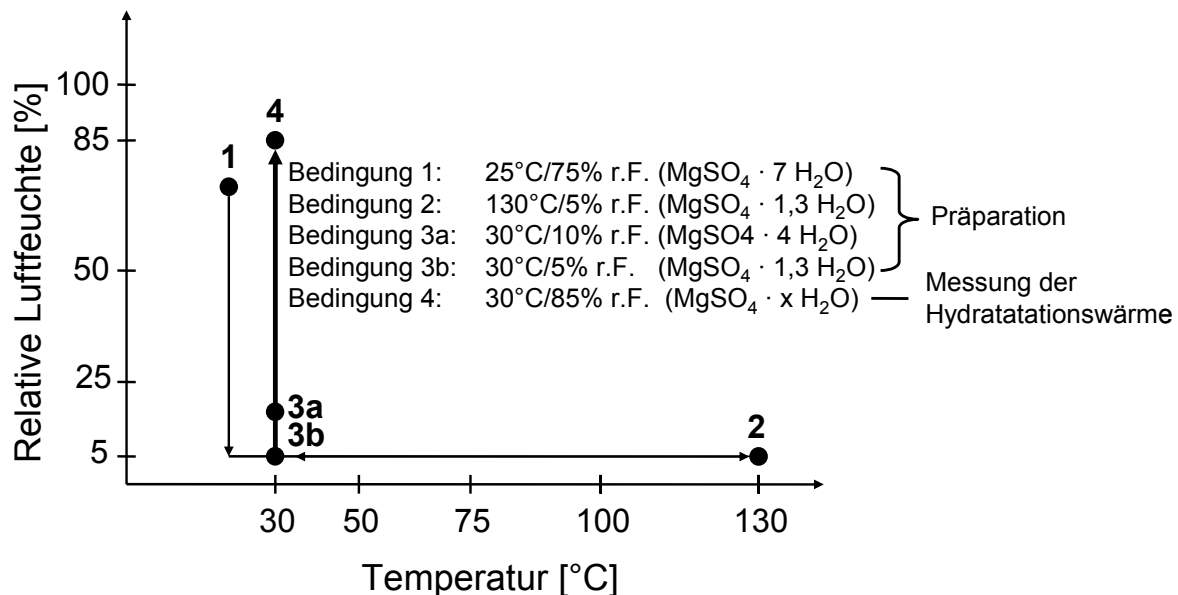


Abbildung 4.6: Bedingungen während der Entwässerung von Epsomit und der Hydratation von $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ und Starkeyit

In parallel durchgeführten Untersuchungen wurde das dehydratisierte Salz aus der Zelle entnommen, um die Wassergehalte der Sulfate vor der Hydratation mittels Thermogravimetrie und Röntgendiffraktometrie zu bestimmen. Dies musste schnell geschehen, damit sich kein zusätzliches Wasser an das entwässerte Salz anlagert. Das entnommene Salzhydrat besaß einen durch Thermogravimetrie ermittelten Wassergehalt von 1,3 mol und Hydratphasen mit 1, 1,25 und 2 mol Wasser konnten röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden. Bei dieser XRD-Übersichtsmessung, welche ca. 60 min dauerte, wurde trotz der Messung unter Umgebungsbedingungen kein höheres Hydrat als das Dihydrat gefunden.

Zur Messung der Hydratationswärme des Starkeyits wurde diese Hydratphase in die Messzelle eingefüllt und nachdem sich eine konstante Grundlinie des Wärmeflusses von nahezu „0“ bei 30 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 10% r.F. einstellte (Bedingung 3a) wurde die Luftfeuchte ebenfalls auf 85% r.F. erhöht (Bedingung 4). Die so erhaltenen Kurven des Wärmeflusses wurden nach Beendigung der Hydratation (Wärmeflussignal verläuft wiederum konstant bei „0“) integriert und somit die Hydratationswärme bestimmt.

Die jeweils erhaltenen Produkte der Hydratationen bei einer Einwaage von 500 mg wurden wiederum röntgendiffraktometrisch untersucht und der Wassergehalt mittels TG bestimmt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Die charakteristischen Kurven der Zeitabhängigkeit des Wärmeflusses bei der Hydratation der beiden Ausgangsphasen sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

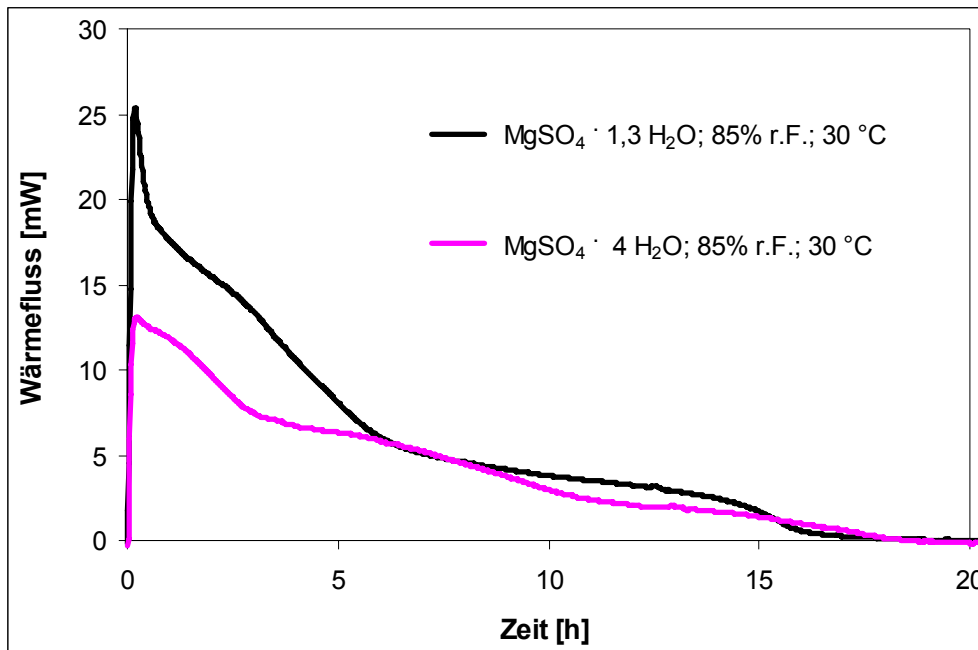


Abbildung 4.7: Wärmeflusskurven während der Hydratation der Magnesiumsulfat-Hydrate

Die Kurven des Wärmeflusses während der Hydratation zeigen, dass bei gleicher Einwaage der Peak, nach Erhöhung der Luftfeuchte bei der Hydrat-Mischung $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$, doppelt so groß ist wie beim Starkeyit. Dies liegt an der höheren Wasserdampfpartialdruckdifferenz zwischen der niedrigeren Hydratstufe und der feuchten Luft und einer damit einhergehenden größeren Wasseraufnahme pro Zeiteinheit. Die gemessene Hydratationsenthalpie des Starkeyits von -169 kJ/mol steht in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert während die von $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (-257 kJ/mol) nicht der berechneten Wärme entspricht. Diese Werte beziehen sich dabei jeweils auf die molare Masse des Ausgangstoffes.

Da die gemessene Hydratationswärme der Salzhydratmischung (-257 kJ/mol) nicht mit der berechneten von -323 kJ/mol übereinstimmt, sind die beiden Reaktionsprodukte röntgendiffraktometrisch untersucht worden, um die Phasenzusammensetzung nach erfolgter Hydratation zu bestimmen.

Die Diffraktogramme sind in Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 dargestellt und es ist deutlich zu erkennen, dass im Gegensatz zum Starkeyit, die Mischung $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ nicht zu dem thermodynamisch stabilen Epsomit reagierte, sondern es bildete sich als Hydratationsprodukt Hexahydrit ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

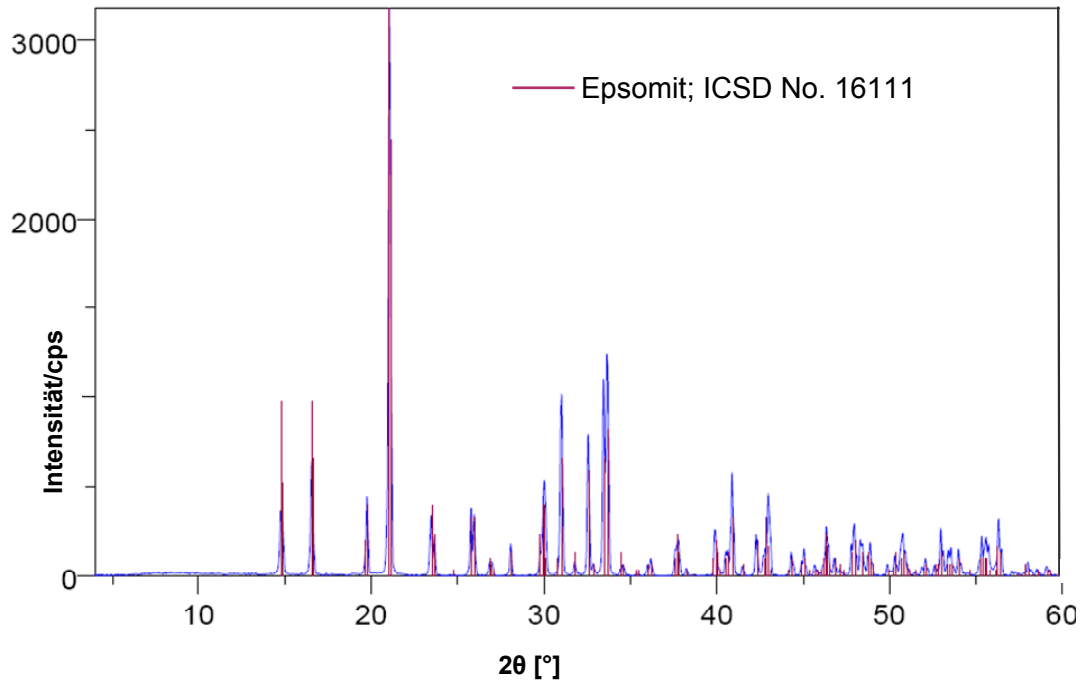


Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramm des Produktes der Hydratation von Starkeyit

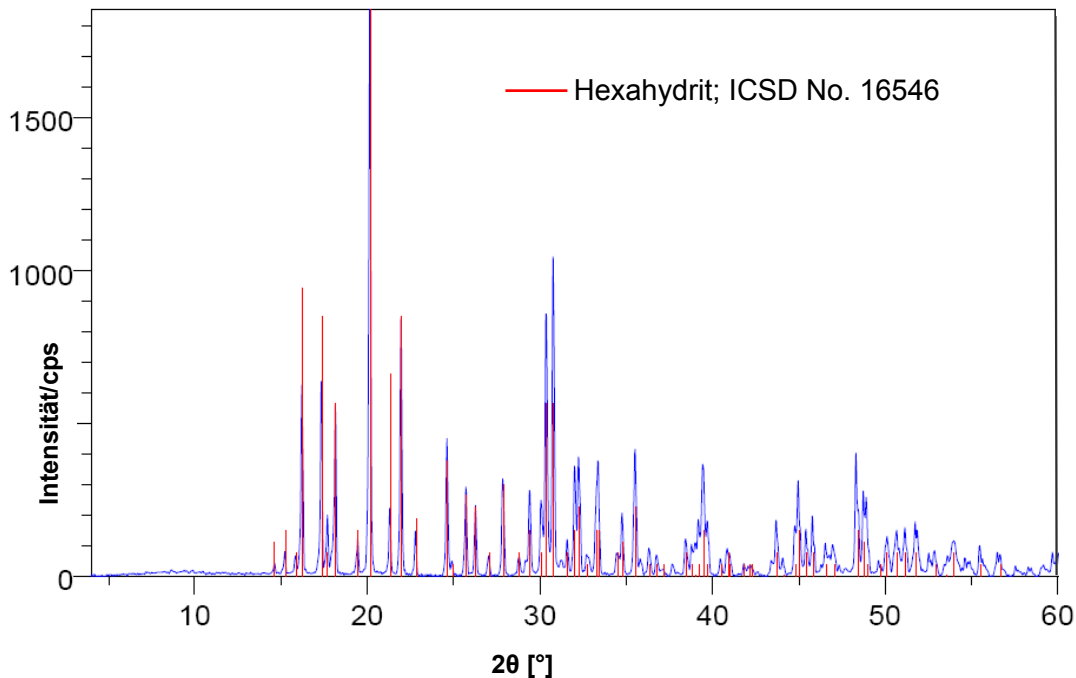


Abbildung 4.9: Röntgendiffraktogramm des Produktes der Hydratation von der Hydratmischung $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$

Die Wassergehalte der Hydratationsprodukte wurden ebenfalls thermogravimetrisch bestimmt und daraufhin eine Neuberechnung der Hydratationswärme für das Endprodukt Hexahydrat durchgeführt. Tabelle 4.1 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse mit der Streubreite von jeweils 5 Messungen und den berechneten Werten.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung und Vergleich der gemessenen und berechneten Ergebnisse

Ausgangsstoff	Gemessene Hydratationswärme [kJ/mol]	Berechnete Hydratationswärme [kJ/mol]	Wassergehalt Endprodukt [mol H ₂ O]	Phasenbestand Endprodukt
MgSO ₄ ·4H ₂ O	- (169 ± 3)	- 170	7,16 ± 0,06	MgSO ₄ ·7H ₂ O
MgSO ₄ ·1,3H ₂ O	- (257 ± 5)	- 262	6,22 ± 0,07	MgSO ₄ ·6H ₂ O

Der Wassergehalt der Hydratationsprodukte liegt deutlich höher als der der nachgewiesenen Hydratphasen. Dieses zusätzliche Wasser (0,16 mol für Epsomit und 0,22 für Hexahydrat), welches mit Thermogravimetrie bestimmt worden ist, kann mit adsorptiv gebundenem Wasser in Rissen und an der Oberfläche der Kristallite begründet werden.

4.4 Zusammenfassung

Die gemessene Hydratationsenthalpie des Starkeyits mit Wasserdampf bei 30 °C und 85% r.F., die mit -169 kJ/mol bestimmt worden ist, entspricht dem aus den Standardbildungsenthalpien berechneten Wert von -170 kJ/mol zur Bildung des bei diesen Bedingungen thermodynamisch stabilen Endzustandes Epsomit. Die Bildung des Produktes MgSO₄·7H₂O konnte mit den röntgendiffraktometrischen und thermogravimetrischen Messungen verifiziert werden.

Ein dahingegen anderes Bild zeigen die Enthalpie und das Endprodukt der Hydratation des Phasengemisches MgSO₄·1,3H₂O. Hierbei wurde der thermodynamische Endzustand (Epsomit) nicht erreicht. Als Produkt der Hydratation konnte Hexahydrat (MgSO₄·6H₂O) identifiziert werden. Die gemessene Hydratationswärme stimmt mit dem Wert überein, der aus den Standardbildungsenthalpien für das Reaktionsprodukt Hexahydrat (3089,4 kJ/mol) neu berechnet werden kann (siehe auch Abbildung 4.2).

Allgemein kann festgestellt werden, dass die berechneten Werte der Reaktionsenthalpie von den Ausgangsstoffen zu den Hydratationsprodukten, die mittels Thermogravimetrie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert worden sind, mit den experimentell ermittelten Ergebnissen übereinstimmen und sich dieses Messsystem somit als geeignet für die Messung der Wärmespeichereigenschaften erweist.

Durch weitere Variation der Bedingungen (Entwässerungstemperatur und Temperatur bzw. relative Luftfeuchte während der Sorption) besteht die Möglichkeit Hydratations- und Sorptionsprozesse gezielt zu überprüfen und zu charakterisieren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass die Reaktionsprodukte der Hydratation von entwässerten Magnesiumsulfat-Hydraten unter der Bedingung, dass die Deliqueszenzfeuchte kleiner als die umgebende relative Luftfeuchte bei 30 °C ist, in dem System $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ stark von der Startzusammensetzung abhängen. Starkeyit reagierte zum thermodynamischen Endzustand Epsomit, jedoch die Salzhydratmischung mit niedrigem Hydratwassergehalt nur zum Hexahydrat, wobei diese Phase sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht bei den vorgegebenen Bedingungen befindet. Ähnliche Beobachtungen konnten auch bei Untersuchungen zum Gleichgewicht zwischen Hexahydrat und Epsomit, sowie zwischen Kieserit und Epsomit gemacht werden [48, 53, 63]. Diese kinetische Hemmung von Magnesiumsulfat-Hydraten mit einem geringeren Wassergehalt als Starkeyit kann der Grund für die Bildung eines Endzustandes sein, der nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung bei den vorgegebenen Bedingungen steht. Die Trägheit der Reaktionen von Magnesiumsulfaten mit niedrigen Hydratwassergehalten ist der steigenden Steifigkeit der Kristallstruktur bei zunehmenden Wassergehalten geschuldet. Insbesondere die Phasenänderung von Hexahydrat zu Epsomit verläuft sehr langsam, da sich die Kristallstruktur ändert und eine Barriere der Aktivierungsenergie hierbei zu überwinden ist [53]. Ebenso ändert sich das Kristallsystem von monoklin (Hexahydrat) zu orthorhombisch (Epsomit) [63].

Die geringe Hydratationsgeschwindigkeit und die hohe Deliqueszenzfeuchte des Magnesiumsulfat-Heptahydrates sind als nachteilig für eine direkte Anwendung zur Wärmespeicherung (siehe auch Kapitel 2.3) anzusehen. Der Unterschied des Wasserdampfpartialdruckes zwischen der feuchten Luft und des Salzes bzw. Salzgemisches ist gering, so dass nur ein geringer Wasseranteil gebunden werden kann, der somit auch eine geringere Wärmefreisetzung beinhaltet. Aus diesem Grund soll im Weiteren die Deliqueszenzfeuchte durch Substitution von MgSO_4 mit Salzen niedriger DRH reduziert werden, um die Wasseranlagerung und die damit verbundenen Wärmefreisetzung zu erhöhen. Da jedoch nach Gleichung (3.5) eine Salzlösung entstehen kann, wird für die Fixierung der Lösung eine Trägermatrix für die Salzhydrate verwendet. Die Entwicklung und Charakterisierung daraus resultierender Kompositmaterialien (Träger und Salzhydrat) wird in den folgenden Kapiteln abgehandelt.

5. Untersuchungen an Kompositmaterialien

5.1 Salze in porösen Systemen

Wie bereits erwähnt, können Salze aufgrund ihrer Deliqueszenzfeuchte in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte Lösungen ausbilden. Aus diesem Grund müssen sie für die Verwendung als Aktivstoff zur Wärmespeicherung in offenporigen Träger eingebracht werden, da Lösungen korrosiv auf Metallteile eines Speichers wirken können und die Salze im Träger eine hohe Dispersität aufweisen. Die Untersuchungen zu den Salzen und Salzmischungen erfolgten deshalb meist nicht am reinen Salz sondern am im Träger befindlichen Salz, d.h. am Gesamtmaterial. Durch die Einbringung in Trägermaterialien kann sich zusätzlich die salzspezifische Eigenschaft der Deliqueszenzfeuchte ändern, die mit kleiner werdendem Porenradius abnimmt. Das Gleichgewicht des Wasserdampfpartialdruckes über einer Lösung in einem nicht vollständig gefüllten porösen Material beschreibt folgende Gleichung (5.1).

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \ln a_w + \frac{2\gamma_{lg} V_{m,w}^\circ}{r_{lg} RT} \quad (5.1)$$

In dieser Gleichung stellen p den Wasserdampfpartialdruck, p° den Sättigungpartialdruck bei einer Temperatur T und a_w die Wasseraktivität der Lösung dar. Weiterhin ist $V_{m,w}^\circ$ das molare Volumen von reinem Wasser, γ_{lg} die Grenzflächenenergie (Oberflächenspannung der Porenlösung) und r_{lg} der Krümmungsradius der Grenzfläche flüssig/gasförmig. Für reines Wasser ($a_w = 1$) außerhalb poröser Systeme folgt daraus, dass die Grenzfläche flüssig/gasförmig eine Ebene darstellen muss ($r_{lg} = \infty$). Für Wasser in einer kleinen zylindrischen Pore steigt der Radius der Flüssigkeit-Luft-Grenzfläche mit sinkender Luftfeuchtigkeit an. Der maximale Krümmungsradius ist dann erreicht, wenn der Radius dieser Grenzfläche gleich dem Porenradius ist. Das bedeutet, dass jedes weitere Absenken der Luftfeuchtigkeit zu einem Verdampfen des Wassers innerhalb der Pore führt. Das bedeutet weiterhin, wenn die relative Luftfeuchtigkeit den kritischen Wert bezüglich des Maximalradius übersteigt, findet bei einer ungefüllten Pore Kapillarkondensation statt. Ein ähnliches Verhalten zeigen Salzlösungen in kleinen Poren. In diesem Falle ist die Wasseraktivität im Porenraum geringer und eine ebene Oberfläche kann sich erst bei tieferen Luftfeuchten ausbilden. Daraus folgt, dass die Wasseraktivität und damit die Deliqueszenzfeuchte in einem Porenraum abnehmen. Durch kleiner werdende Porenradien entstehen auch kleinere Kristallitgrößen deren Löslichkeit größer wird und somit die Wasseraktivität weiterhin verringert wird. Beispielsweise besitzt Natriumchlorid eine Deliqueszenzfeuchte von 59% r.F. wenn es sich in einer ungesättigten zylindrischen Pore mit einem Durchmesser von 10 nm befindet. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Wert des ungeträgerten Salzes von 75,3% r.F. [64].

Weiterhin ist festzustellen, dass sich bei kleiner werdenden Porenradien die Geschwindigkeit des Lösens des Salzes durch die geringer werdende erreichbare Grenzfläche flüssig/gasförmig und den damit limitierten Wasserdampftransport verringert [65]. Neben der Absenkung der Deliqueszenzfeuchte von Salzen und Salzgemischen im Porenraum können auch salzspezifische Eigenschaften die Stabilität des Kompositmaterials (Salzhydrat und offenporiger Träger) herabsetzen oder das Material sogar vollständig zerstören.

Wenn in einer Pore Salze aufgrund von Partialdruckunterschieden durch veränderte Luftfeuchtigkeiten und Temperaturen auskristallisieren, entstehen Drücke auf die Porenwand, die unter Umständen ausreichend sind, um diese zu schädigen. Bei Kompositmaterialien zur thermochemischen Wärmespeicherung kann dies in zwei Fällen auftreten. Zum einen beim Trocknungsvorgang des imprägnierten Trägermaterials und zum anderen bei der Entwässerung eines energetisch entladenen Materials, falls als Reaktionsprodukt eine Salzlösung vorliegt.

Dieser Kristallisationsdruck kann über den Grad der Übersättigung einer Lösung berechnet werden (Gleichung (5.2)).

$$\Delta p_{\text{Crys}} = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{a}{a_0} \quad (5.2)$$

In dieser Gleichung steht V_m für das molare Volumen der festen Phase, a ist die Aktivität des Salzes in der Porenlösung und a_0 die Aktivität des Salzes in einer gesättigten Lösung [66]. Ein wachsender Kristall in einem porösen Material kann nur Druck aufbauen, wenn er gegen ein Hindernis wächst. Er muss sich also zwischen Porenwänden befinden. Eine schematische Darstellung (nach [66]) eines wachsenden Kristalls, welcher sich zwischen zwei Porenwänden befindet, zeigt Abbildung 5.1

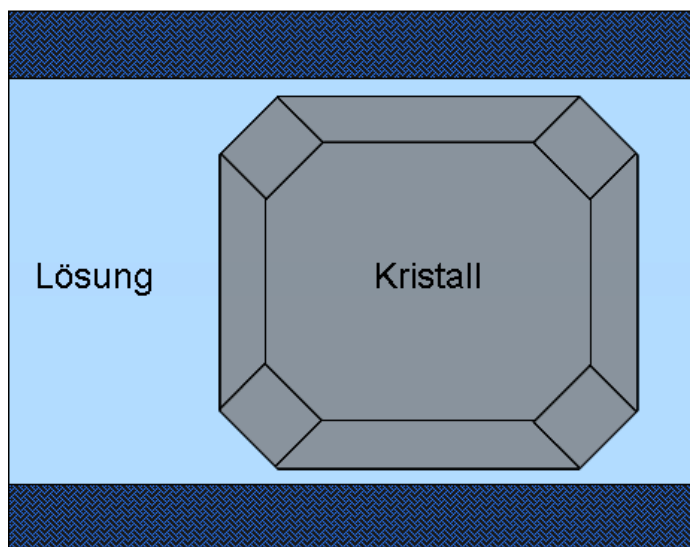


Abbildung 5.1: Darstellung eines Kristalls zwischen zwei Porenwänden

Ein weiterer wichtiger Punkt für die Ausübung eines Druckes ist das Vorhandensein eines Lösungsfilmes zwischen dem wachsenden Kristall und der Porenwandung. Dieser Lösungsfilm stellt einen Diffusionsweg dar und dient dem Austausch von Ionen zwischen Porenlösung und dem Kristall. In dieser Situation kann der wachsende Kristall Druck gegenüber einer Porenwandung ausüben [67].

Der Kristallisationsdruck für ein einfaches Salz mit einer festgelegten Zusammensetzung $M_{vM}X_{vX} \cdot v_0H_2O$ kann mit Gleichung (5.3) berechnet werden.

$$\Delta p_{\text{Crys}} = \frac{vRT}{V_m} \left(\ln \frac{m}{m_0} + \ln \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,0}} + \frac{v_0}{v} \ln \frac{a_w}{a_{w,0}} \right) \quad (5.3)$$

In dieser Gleichung ist Δp_{Crys} der Kristallisationsdruck, v die Anzahl gelöster Ionen bei kompletter Auflösung des Salzes und V_m das molare Volumen der festen Phase. Weiterhin sind m und m_0 die Molalitäten der Porenlösung und der bezüglich des Salzes gesättigten Lösung sowie γ_{\pm} und $\gamma_{\pm,0}$ die mittleren Aktivitätskoeffizienten der jeweiligen Lösung.

Eine weitere Möglichkeit des Druckaufbaues eines Salzes auf Porenwände besteht in der Volumenzunahme von niederen Hydratphasen zu höheren Hydratphasen. Wenn ein niederes Hydrat A durch Wasseraufnahme aus der Luft ein höheres Hydrat B bildet, lässt sich der Hydratationsdruck mittels Gleichung (5.4) ermitteln [48].

$$\Delta p_{\text{hydr}} = \frac{\Delta v_0 RT}{\Delta V_m} \ln \frac{p_w}{p_{w,AB}} \quad (5.4)$$

Das bei der Reaktion aufgenommen Hydratwasser Δv_0 entspricht der stöchiometrischen Differenz des Hydratwassers von Hydrat B und A, ΔV_m ist die Änderung des molaren Volumens der beiden festen Hydratphasen, p_w ist der Wasserdampfpartialdruck des Dehydratations-Hydratation-Gleichgewichtes und $p_{w,AB}$ der Wasserdampfpartialdruck der Umgebung.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Eigenschaften von Salzen und Salzhydraten in porösen Systemen zeigen, dass der Träger neben dem positiven Einfluss der Herabsetzung der Deliqueszenzfeuchte, was zu einer größeren Wärmefreisetzung durch höhere Wasseraufnahme führt, auch hinsichtlich Porenradienverteilung sowie Porengröße angepasst werden muss, um ein langzeitstabiles und effizientes Wärmespeichermaterial zu erhalten.

5.2 Kompositmaterialien aus porösem Trägermaterial und Salzhydrat

5.2.1 Verwendete Trägermaterialien

Da bei der Aufnahme von gasförmigem Wasser bei Luftfeuchtigkeiten oberhalb der Deliqueszenzfeuchte Salzlösungen entstehen (siehe auch Gleichung (3.5)), müssen diese Salze bzw. Salzmischungen in offenporige Trägermaterialien eingebracht und dort fixiert werden. Die Kombination des Salzes und dem Träger besitzt neben der möglichen Anwendung als Schüttgut den weiteren Vorteil, dass durch geeignete Modifikation des Trägers auch die Wärmeleitung des Speichermaterials erhöht werden kann. Die Charakterisierung von Kompositmaterialien, die aus der Verbindung eines solchen Trägermaterials und eines Salzhydrates bzw. einer Salzmischung bestehen, soll in den folgenden Kapiteln näher erläutern werden.

Als Trägermaterial für die Untersuchungen der Salzmischung Magnesiumsulfat-Magnesiumchlorid kam ein speziell entwickeltes Attapulgitgranulat, welches am Hermsdorfer Institut für Technische Keramik (HITK) hergestellt worden ist, zum Einsatz. Das poröse Granulat aus Attapulgit mit einer offenen Porosität von 74,3% besaß eine BET-Oberfläche von 106 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,08 µm. Die hohe offene Porosität und geringe Schüttdichte dieses Materials sollten sich als vorteilhaft für ein Trägermaterial für die Aktivkomponente und die materialbezogene Wärmespeicherfähigkeit auswirken. Da jedoch Attapulgit aufgenommenes Wasser zwischen Raumtemperatur und ca. 200 °C aus dem Zwischenschichtraum in zwei Stufen abgibt [68], sind die thermischen Effekte und Wasseraufnahmen bzw. -abgaben zwischen Salz und Träger schwierig zu trennen. Deshalb sind für alle anderen Untersuchungen nur definiert poröse Referenzmaterialien ohne mikrostrukturelle Wasseraufnahme (Zwischenschichtwasser) verwendet worden, um die Wärmespeichereigenschaften der Salzhydrate bzw. Salzmischungen besser einordnen zu können.

Als Referenzmaterialien mit definierten und unterschiedlichen Porenradienverteilungen wurden offenporige Gläser als Trägermaterialien verwendet. Dabei wurden verschiedene Glasfilterplatten oder offenporige Membranen gebrochen und so ein Glasgranulat mit den Korngrößen 1-2 und 2-4 mm erzeugt. Verwendet wurden folgende kommerziell erhältlichen Materialien als offenporige Träger:

- gesinterte Glasfilterplatten VitraPOR® P5 (Hersteller ROBU GmbH) mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 1 – 1,6 µm (nachfolgend P5 genannt),
- Trisopor® (Hersteller Vitrabio GmbH) mit einem mittleren Porendurchmesser von 173 nm,
- ein poröses Glas (nachfolgend CPI genannt), welches im Chemiepark Institut Bitterfeld hergestellt worden ist und einen mittleren Porendurchmesser von 45 nm aufweist und
- poröses Vycor® 7930 (Hersteller Corning Incorporate, USA) mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 4 nm.

Weiterhin ist ein Glas mit einem durchschnittlichen Porenradius von 92 nm als Ausgangsglas für die Herstellung eines bimodalen Glases synthetisiert worden und direkt als Trägermaterial (nachfolgend BUW genannt) verwendet worden.

Nach der „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) lassen sich poröse Materialien auf Basis der Porendurchmesser in drei verschiedene Gruppen der Porengrößen einteilen:

- Mikroporen < 2 nm,
- Mesoporen 2–50 nm und
- Makroporen > 50 nm.

So sind die Poren von Vycor (4 nm) und CPI (45 nm) den Mesoporen und die der anderen Trägermaterialien den Makroporen zuzuordnen.

Eine Adsorption bzw. Kondensation von Wasserdampf in einem Porenraum beginnt je nach Luftfeuchte und Porenart jeweils mit einer Monoschicht, die bei zunehmender Feuchte weitere Schichten ausbilden kann. Das bedeutet, dass je nach verwendetem Trägermaterial und Porengröße eine Kondensation auftreten kann, die bis zur vollständigen Füllung der Pore mit flüssigem Wasser führen kann [69]. Der Porenradius oder Kelvin-Radius (r_K), ab dem diese Kapillarkondensation auftritt, ist durch die Kelvin-Gleichung (5.5) für zylindrische Poren gegeben, die sich aus der Gleichung (5.1) für $\ln a_w = 0$ ergibt.

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{2\gamma_{lg} V_{m,w}^\circ}{r_K RT} \quad (5.5)$$

Für die Berechnung des Kelvin-Radius benötigt man die relative Luftfeuchte, die durch die Wasserdampfpartialdrücke p/p° gegeben ist (vgl. Gleichung (3.2)), die Oberflächenspannung (γ_{lg}) sowie das molare Volumen ($V_{m,w}^\circ$) des Wassers bei gegebener Temperatur (T) und die allgemeine Gaskonstante (R).

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass bei den in dieser Arbeit meist verwendeten Sorptionsbedingungen von 30 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 85% eine Kapillarkondensation bei Porenradien unter 13 nm auftritt. Das bedeutet, dass einzig bei dem Trägermaterial Vycor mit 4 nm Porendurchmesser eine Kapillarkondensation auftreten wird.

Neben den kommerziellen Produkten wurde auch ein spezielles Glas entwickelt, welches eine bimodale oder auch hierarchische Porenverteilung aufweist. Dieses soll die Vorteile des Glases mit großen Poren (höhere Salzeinlagerung) mit denen der Poren im nm-Bereich (höhere Wasseraufnahme) verbinden. So könnte sich in den Nanoporen durch die höhere Wasseraufnahme eine Salzlösung ausbilden, in der sich der verbliebene Teil des Salzes in den größeren Poren löst und hydratisiert und somit bei gleichen Bedingungen ein größerer Wärmeeffekt erzielt werden kann.

Zur Herstellung des bimodalen Glases ist ein nanoporöses Glas synthetisiert [70] und anschließend weiterverarbeitet worden. Das Ausgangsglas mit Poren im Nanometerbereich wurde, wie bereits erwähnt, auch direkt als Trägermaterial (BUW) verwendet. Für die Herstellung dieses porösen Glases wurden aus der Literatur verschiedene Zusammensetzungen und Syntheseverfahren getestet und überprüft [71, 72, 73]. Grundlage für die Herstellung von nanoporösem Glas über den Vycor-Prozess ist das Vorhandensein einer Mischungslücke im ternären System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Bei dieser Mischungslücke, die abhängig von der Zusammensetzung des Glases und der Tempertemperatur ist, bildet sich eine natriumreiche Boratphase und eine unlösliche SiO_2 -Phase. Durch Extraktion dieser löslichen Boratphase mit geeigneten Lösungsmitteln, wie beispielsweise Salzsäure, ist es möglich, Gläser mit unterschiedlichen Porendurchmessern zu erhalten.

Für das Ausgangsglas wurde aus [72] eine Glaszusammensetzung gewählt, die in Tabelle 5.1 dargestellt ist.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung des Ausgangsglases

Phase	Massenanteil	Ausgangsstoff
SiO_2	70 ma.-%	SiO_2
B_2O_3	23 ma.-%	H_3BO_3
Na_2O	7 ma.-%	Na_2CO_3

Die Ausgangsstoffe, wie sie in der Tabelle dargestellt sind, wurden homogenisiert und bei 1500 °C erschmolzen. Nach sofortigem Abschrecken in Wasser wurde das Glas zerkleinert und in verschiedene Fraktionen nach Korngrößen unterteilt. Daran anschließend erfolgte für 48 h eine Temperaturbehandlung bei 630 °C, die der Entmischung der erwähnten Phasen diene. Um die lösliche Boratphase zu extrahieren erfolgte eine Extraktion bei 90 °C mittels 3 M Salzsäure über eine Dauer von 50 h für die Korngröße 1-2 mm. Um das feindisperse SiO_2 , welches sich noch in den Poren befinden kann, zu entfernen wurde das Glasgranulat nachfolgend mit einer 1 M NaOH-Lauge für 2 h bei Raumtemperatur behandelt und das so entstandene Glas anschließend charakterisiert.

Die Porengrößenverteilung, die mit einem Quecksilberhochdruckporosimeter Autopore IV 9500 (Fa. Micromeritics) gemessen worden ist, zeigt die Abbildung 5.2 und eine REM-Aufnahme des hergestellten Glases die Abbildung 5.3.

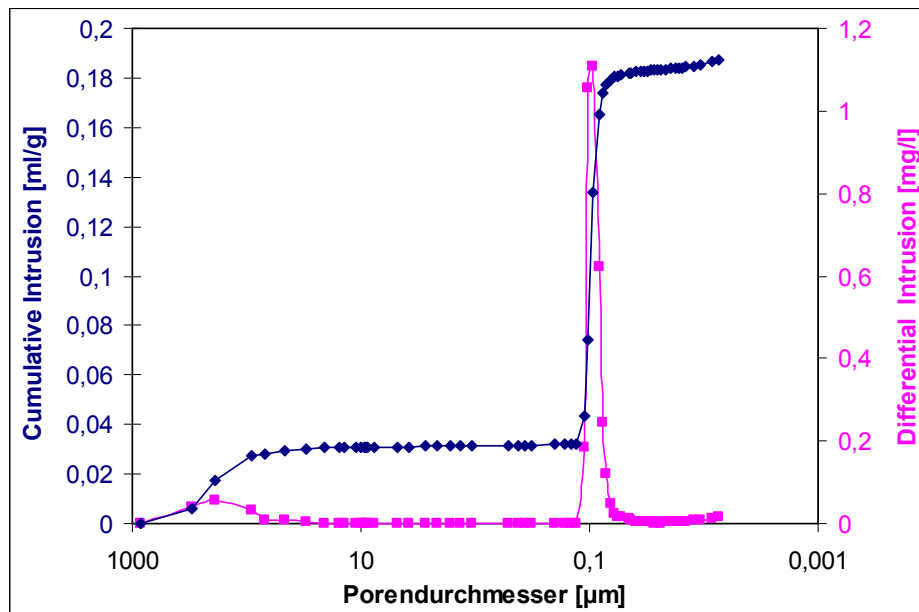


Abbildung 5.2: Porengrößenverteilung des nanoporösen Glases

Die Porosität des so hergestellten Glases liegt bei einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 92 nm bei 28%. Der ebenfalls zu ca. 190 µm bestimmte Porendurchmesser lässt sich messspezifisch nicht als Pore sondern als Raum zwischen den einzelnen Glasgranulaten ableiten. Der mittlere Porendurchmesser, der zu 92 nm durch die Quecksilberporosimetrie gemessen worden ist, korrespondiert mit den Porengrößen, die in Abbildung 5.3 zu erkennen sind.

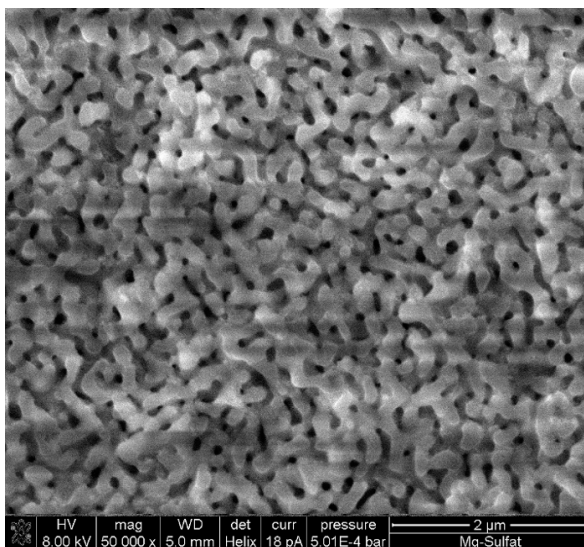


Abbildung 5.3: REM-Aufnahme des nanoporösen Glases (BUW)

Um aus diesem Ausgangsglas ein bimodales Glas herzustellen sollten die glaspezifischen Nanoporen sowie die Haufwerksporen des aufgemahlten und an Eckpunkten „verklebten“ Glases genutzt werden. Aus diesem Grund benötigt man zum Verkleben des aufgemahlten nanoporösen Glases (36-63 μm Korngröße) ein Material, welches bei niedrigen Temperaturen erweicht, um die Poren des nanoporösen Glases nicht zu zerstören. Dazu wurde ein Glaslot ausgewählt, welches hauptsächlich aus Bleioxid besteht und eine Erweichungstemperatur von 350 $^{\circ}\text{C}$ besitzt [74]. Das Gemenge zur Herstellung des Glaslotes, welches in Tabelle 5.2 dargestellt ist, wurde bei 700 $^{\circ}\text{C}$ erschmolzen, aufgemahlen und die Fraktion < 63 μm abgesiebt.

Tabelle 5.2: Zusammensetzung des Lotglases

Phase	Massenanteil	Ausgangsstoff
PbO	80 ma.-%	PbO ₂
B ₂ O ₃	15 ma.-%	H ₃ BO ₃
ZnO	5 ma.-%	ZnO

Dieses hergestellte pulverisierte Lotglas wurde dann im Massenverhältnis 3,9:1 mit dem ebenfalls aufgemahlten und fraktionierten Glas mit Poren im nm-Bereich (36-63 μm) homogenisiert und 0,5 h bei 400 $^{\circ}\text{C}$ in einem Labormuffelofen gesintert.

Die Abbildung 5.4 zeigt die mittels Quecksilberporosimetrie erhaltende Porengrößenverteilung des hergestellten bimodalen Glases, welches eine offene Porosität von 40% aufweist.

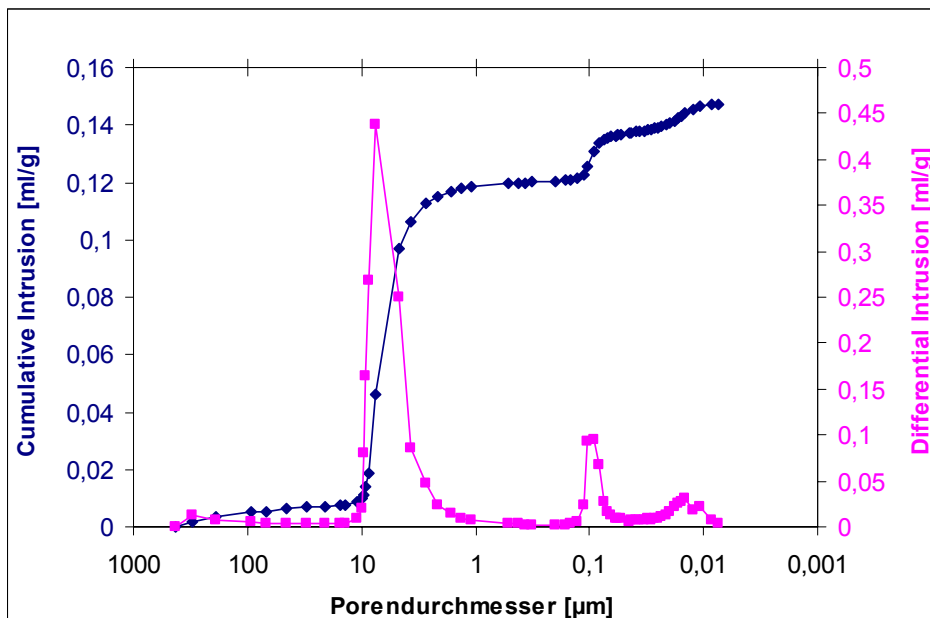


Abbildung 5.4: Porengrößenverteilung des bimodalen Glases

In der Porengrößenverteilung sind zwei deutliche Maxima zu erkennen. Das erste Maximum liegt bei einem Durchmesser von ca. 100 nm, welches dem nanoporösen Ausgangsglas zuzuordnen ist und das zweite bei einem Durchmesser von 8 μm , das durch die Haufwerksporen hervorgerufen wird.

In der nachfolgenden Tabelle 5.3 sind alle als offenporige Träger verwendeten Materialien mit ihren durchschnittlichen Porendurchmessern und der Porosität dargestellt, wobei außer den Werten von BUW, Attapulgit und bimodal die Angaben vom Hersteller des Glases bezogen worden sind.

Tabelle 5.3: Eigenschaften der verwendeten offenporigen Trägermaterialien

Trägermaterial	Durchschnittlicher Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [%]
VitraPOR® P 5	1440	~ 48
Trisopor®	173	~ 21
BUW	96	~ 27
CPI	45	~ 43
Vycor® 7930	4	~ 28
Attapulgit	80	~ 74
bimodal	100/8000	~ 40

Mit diesen Materialien sollte es möglich sein, einen Einfluss der Porendurchmesser auf das Hydratations- bzw. Sorptionsverhaltens von Salzhydraten zu untersuchen, da sie einen großen Bereich von 1,4 μm bis zu 4 nm abdecken.

Da die Untersuchungen zum Einfluss der Porendurchmesser auf das Verhalten der Wasseraufnahme und Wärmefreisetzung an den Kompositmaterialien durchgeführt werden, ist es wichtig, zuerst das Trägermaterial zu charakterisieren. Aus diesem Grund wurde die Adsorptionswärme dieser Materialien bei den in dieser Arbeit meist verwendeten Sorptionsbedingungen von 30 °C und 85% r.F. ermittelt. Diese gemessenen Wärmen sowie die vom Hersteller (soweit vorhanden) angegebenen spezifischen Oberflächen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Adsorptionsenthalpien und BET der verwendeten Trägermaterialien

Trägermaterial	Adsorptionswärme [J/g]	BET (Herstellerangaben) [m²/g]
VitraPOR® P 5	-	1,75
Trisopor®	32,5	19,98
BUW	46,3	-
CPI	42,8	30,3
Vycor® 7930	238,5	250
Attapulgit	120,0	-
bimodal	23,3	-

Aus den tabellierten Werten für die Trägermaterialien kann man ableiten, dass die Adsorptionswärme der Trägermaterialien durch Vergrößerung der Oberfläche und Verkleinerung der Porendurchmesser deutlich ansteigt.

Auch der große Wert für die Adsorptionswärme von 238 J/g für Vycor erscheint aufgrund der Kapillarkondensation nicht überraschend. Bei den verwendeten Materialien mit Poren im nm-Bereich sind die Adsorptionswärmen durch Oberflächenphänomene wie die bereits erwähnten monomolekularen Schichten [69] oder Kapillarkondensation in herstellungsbedingten Rest- oder Zwickelporen begründet.

Da bei den weiteren Untersuchungen an den Kompositmaterialien keine Hydratationen zu einem festen Endprodukt, sondern zu einer Lösung, in der weiterhin Wasser kondensieren kann, stattfindet sowie ein Einfluss der Adsorptionswärme des Trägers auf die Gesamtwärme nicht ausgeschlossen werden kann, wird im folgenden der Prozess der Wasseraufnahme als Sorption bezeichnet.

5.2.2 Herstellung der Kompositmaterialien

Die Einbringung der Aktivkomponente Salzhydrat in den Träger erfolgte über die Tränkung der offenporigen Trägermaterialien mit einer Salzlösung und anschließender Trocknung. Der schematische Ablauf der Probenherstellung ist in Abbildung 5.5 dargestellt, wobei der Salzgehalt im Träger durch die Konzentration des Salzes in der Lösung variiert werden kann.

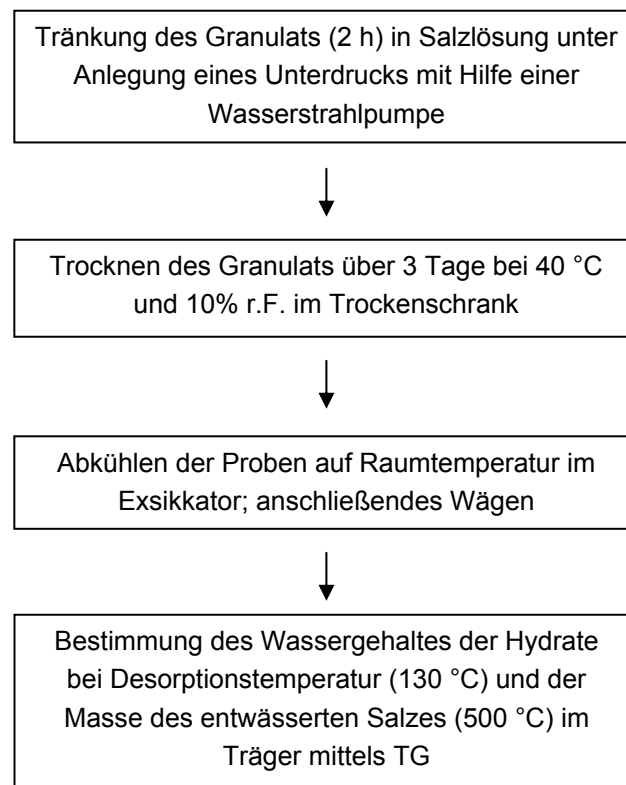


Abbildung 5.5: Vorgehensweise bei der Probenherstellung

Die Lagerung von hergestellten Kompositmaterialien während der Abkühlvorgänge erfolgte dabei stets in einem Exsikkator, der mit Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) als starkem Trocknungsmittel befüllt war, um ungewünschte Wasseraufnahmen während dieser Lagerung zu verhindern.

Die Bestimmung des Hydratwassergehaltes bei 130 °C erfolgte mittels Thermogravimetrie analog zur Desorption des Materials im Kalorimeter. Das Material wurde nach dem Aufheizen bei 130 °C über 2 h entwässert und damit die Ausgangsmasse des Materials vor der Sorption bestimmt. Eine anschließende komplette Entwässerung bis 500 °C ergab den wasserfreien Salzgehalt im Trägermaterial.

5.3 Magnesiumsulfat in Trägermaterialien mit unterschiedlichen Porengrößen

5.3.1 Vorbemerkungen

Dass offenporige Trägermaterialien einen Einfluss, wie die Herabsenkung der Deliquescenzfeuchte oder Kapillarkondensation, auf das Hydratationsverhalten von Salzen aufweisen können, wurde im Kapitel 5.1 dargestellt. Um nun einen möglichen Einfluss des Trägers auf die Hydratationsenthalpie bzw. Sorptionsenthalpie aufzuzeigen, sind die vorangegangenen Untersuchungen am System $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ durch Verwendung von offenporigen Trägermaterialien erweitert worden. Durch Tränken mit einer Lösung aus Magnesiumsulfat und anschließendem Trocknen entstehen Kristallitgrößen innerhalb des Porenraumes, die in Abhängigkeit des Trägermaterials wenige Nanometer bis hin zu Mikrometern betragen können. Neben diesem Einfluss der verkleinerten Kristallitgröße erhöht sich auch die spezifische Oberfläche des für den Wasserdampf erreichbaren Magnesiumsulfates.

Als Träger wurden P5 (Teilchengröße 2-4 mm), die porösen Gläser Trisopor, BUW und CPI (Teilchengröße 1-2 mm) und Vycor (Teilchengröße 2-4 mm) verwendet. Diese Glasgranulate wurden in einer wässrigen Lösung mit 1,2 mol MgSO_4/kg getränkt, die überschüssige Salzlösung abdekantiert und das Material 3 Tage bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet. Daran anschließend wurde durch Wägung der Salzgehalt der so hergestellten Kompositmaterialien bestimmt. In der Abbildung 5.6 ist die Oberfläche des mit Magnesiumsulfat getränktem und getrocknetem Glas P5 dargestellt. Es ist eine deutliche Krustenbildung auf dem Material zu erkennen, die darauf hindeutet, dass der Porenraum dieses Materials komplett gefüllt ist und sich zusätzliches Sulfat an der Oberfläche des Trägermaterials angelagert hat.

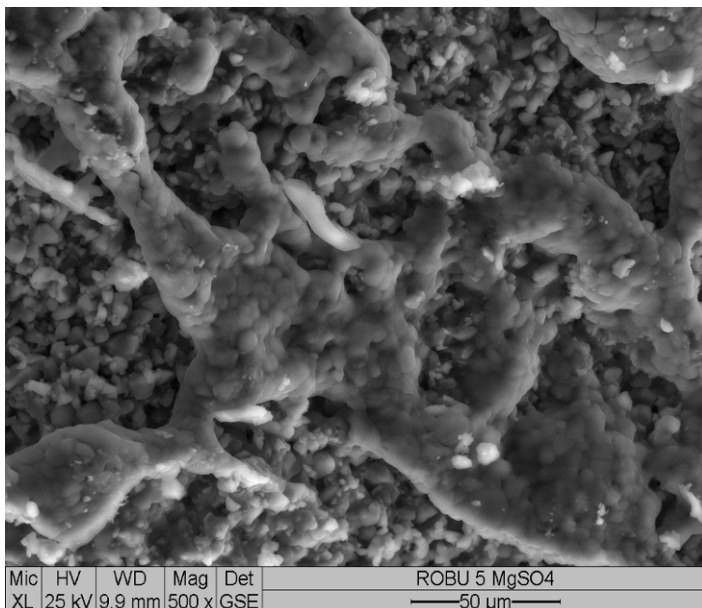


Abbildung 5.6: Rasterelektronenbild von der Oberfläche des Trägermaterials P5 mit Magnesiumsulfat

Um den Wassergehalt zu Beginn der Messungen zu ermitteln, wurde, entsprechend der Bedingungen der isothermen Bestimmung der Sorptionswärme, das Material mittels Thermogravimetrie für 2 h bei 130 °C entwässert. Über den erhaltenen Masseverlust, der auf das im Träger befindliche Magnesiumsulfat-Hydrat sowie mögliches kapillar gebundenes Wasser (speziell bei Vycor) zu beziehen ist, lässt sich der summarische Wassergehalt des Hydrates zu Beginn der Sorption ermitteln. Anschließend ist das Material im Spülmedium Luft mit 10 K/min auf 500 °C weiter entwässert worden, um den Gehalt von vollständig entwässertem Magnesiumsulfat im Trägermaterial zu erhalten.

Die kalorimetrischen Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Trägermaterialien mit unterschiedlichen Porengrößen auf das Sorptionsverhalten erfolgten analog zu den Untersuchungen am ungeträgerten Magnesiumsulfat. Die Entwässerungstemperatur wurde mit 130 °C vorgegeben und die Sorption bei 30 °C und 85% r.F. durchgeführt. Nach Beendigung der Messung der Sorptionswärme im Kalorimeter wurde das Material ausgewogen, um somit die Wasseraufnahme des Materials während der Wasserdampfsorption zu bestimmen. Über die so erhaltene Massezunahme und die mittels Thermogravimetrie bestimmten Wassergehalte der Hydrate vor Beginn der Sorption lässt sich der Wassergehalt bzw. die Hydratstufe des Magnesiumsulfates nach erfolgter Wasserdampfsorption berechnen.

5.3.2 Ergebnisse

Um die Wassergehalte der Magnesiumsulfat-Hydrate zu Beginn der kalorimetrischen Messungen zu bestimmen, wurden die mit Magnesiumsulfat imprägnierten Materialien, die über drei Tage im Trockenschrank bei 40 °C und 10% r.F. gelagert worden sind, thermogravimetrisch untersucht. In der Abbildung 5.7 sind die Entwässerungskurven von Magnesiumsulfat-Hydrat in exemplarisch gezeigten Trägermaterialien im Vergleich zum ungeträgerten $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (nachfolgend bulk genannt) dargestellt.

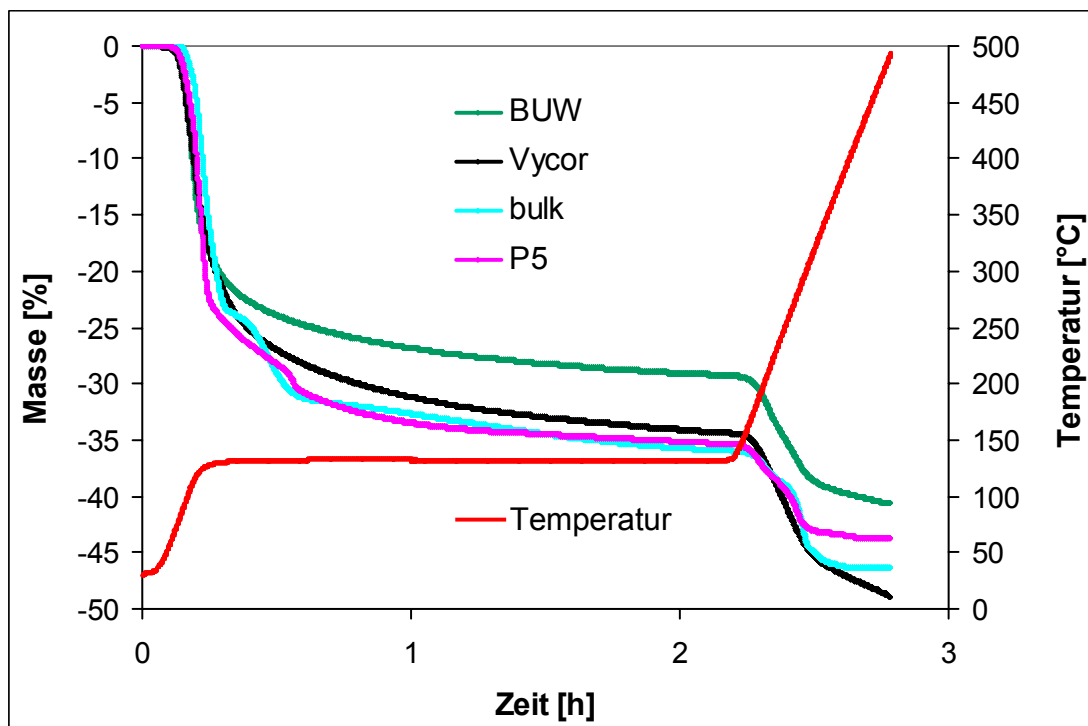


Abbildung 5.7: Entwässerungsverhalten von Magnesiumsulfat-Hydraten innerhalb des Porenraums der Trägermaterialien

Das Entwässerungsverhalten von ungeträgertem Epsomit (bulk) ist schon ausführlich in Kapitel 4.2.1 beschrieben worden, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird. Bei der Dehydratation des Salzes, welches sich in den Poren der kleiner als der Durchmesser von P5 (BUW, Vycor) sind, ist die Entwässerungsstufe zur Bildung von $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 110 °C nicht mehr zu erkennen (vgl. Abbildung 4.3). Dies bedeutet, dass die Wasserabgabe der Hydrate in diesen Materialien linear zur ansteigenden Temperatur verläuft und die Ausbildung stöchiometrischer Hydrate mit niedrigeren Wassergehalten nicht mehr feststellbar ist. Der größte Masseverlust bis 500 °C ist bei der Entwässerung des Kompositmaterials auf Basis des Vycor-Glases zu verzeichnen. Dieser Masseverlust ist größer als der des $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und wird mit zusätzlichem kapillar gebundenem Wasser, welches sich in den Mesoporen des Glases befindet, begründet.

Als summarische Ausgangswassergehalte der Hydrate vor der Sorption konnten nach der Entwässerung über zwei Stunden 1,3 mol Wasser für die Träger CPI und BUW, 1,5 mol für P5, 1,5 für Trisopor und 1,9 mol Wasser für Vycor mittels Thermogravimetrie ermittelt werden.

In der Abbildung 5.8 sind die mit isothermer Kalorimetrie erhaltenen Wärmeflusskurven der Wasseraufnahme von den bei 130 °C entwässerten Magnesiumsulfat-Hydraten innerhalb verschiedener Porenräume zu sehen. Neben den Materialien, die auch in Abbildung 5.7 dargestellt worden sind, ist zum Vergleich wiederum die Kurve der Hydratation des ungeträgerten Hydrates eingefügt, welches summarisch 1,3 mol H₂O besitzt. Der Wärmefluss ist dabei auf die Masse des Magnesiumsulfat-Hydrates, das nach zweistündiger Entwässerung bei 130 °C innerhalb des Porenraums der Trägermaterialien vorliegt, bezogen.

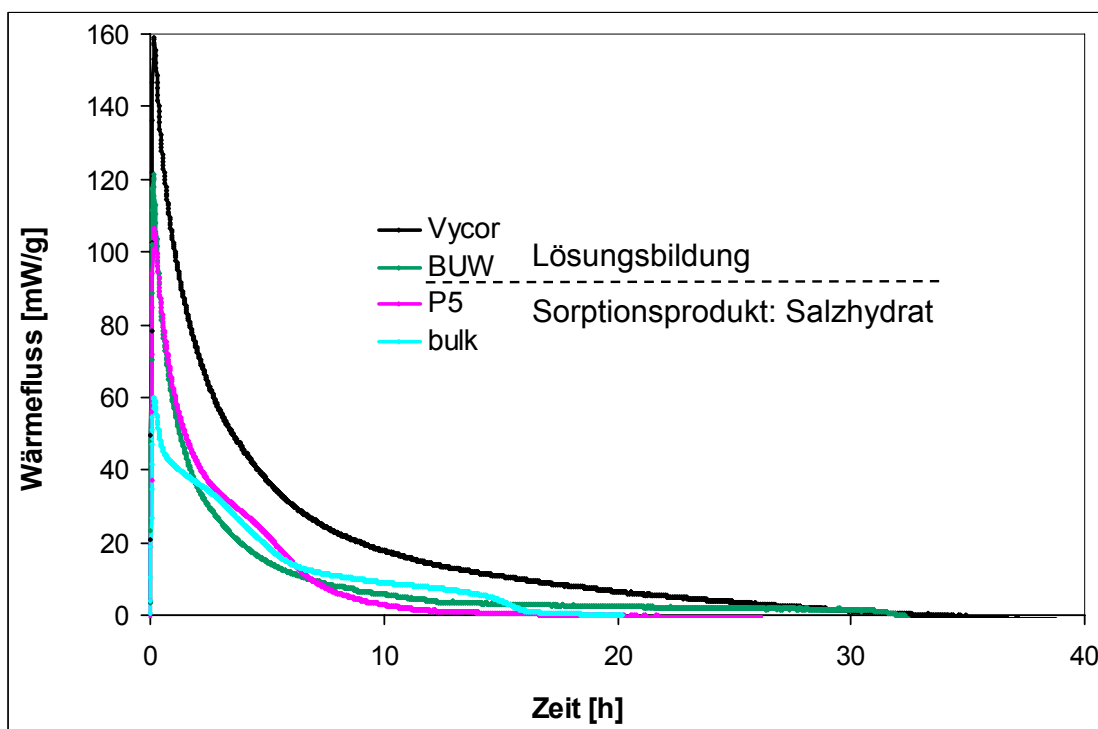


Abbildung 5.8: Wärmeflusskurven der Sorption von Magnesiumsulfat-Hydraten bei 30 °C und 85% r.F. innerhalb des Porenraums der Trägermaterialien nach einer Entwässerung bei 130 °C

Das offenporige Trägermaterial beeinflusst neben dem Entwässerungsverhalten der Magnesiumsulfat-Hydrate auch den Kurvenverlauf der Sorption. Es ist deutlich zu erkennen, dass je kleiner der Porenradius des Trägermaterials wird, der Wärmefluss zu Beginn die größeren Werte aufweist und später die Kurven oberhalb der Kurven mit größerem Porenradius verlaufen. So ist der anfängliche Wärmefluss bei der Sorption von Magnesiumsulfat innerhalb des Trägermaterials BUW ungefähr doppelt so groß wie der des ungeträgerten Salzes (bulk).

Das bedeutet, dass durch die höhere Dispersität des Salzes in kleineren Poren mehr Wasser pro Zeiteinheit aufgenommen und dadurch mehr Wärme freigesetzt werden kann. Zusätzlich verlängert bzw. verzögert sich auch die Sorptionsdauer mit kleiner werdendem Porenradius durch die erhöhte Wasseraufnahme. Die Sorption am Magnesiumsulfat innerhalb von P5 benötigt die kürzeste Zeit und die innerhalb von Vycor die längste. Ähnlich wie bei den Entwässerungsuntersuchungen ist nur im Trägermaterial P5 eine Schulter zu erkennen, die auf die kinetischen Effekte der Bildung einer festen Hydratphase mit höherem Wassergehalt hinweist. Der nahezu monoton fallende Kurvenverlauf der Sorption am Magnesiumsulfat innerhalb der Träger BUW und Vycor lässt auf eine gleichmäßige Wärmefreisetzung unter Lösungsbildung schließen.

Durch Integration der Wärmeflusskurven erhält man die auf die Materialien bezogenen Sorptionswärmen, die neben dem Gehalt an vollständig entwässertem Magnesiumsulfat (500 °C) im Trägermaterial, in der Tabelle 5.5 zusammengefasst worden sind. Ebenfalls dargestellt sind die Sorptionswärmen aus dem Mittelwert zweier Messungen, die auf die Masse der bei 130 °C vorliegenden summarischen Hydratphasen bezogen sind und somit die Sorptionswärme des Magnesiumsulfates darstellen.

Tabelle 5.5: Sorptionswärmen von Magnesiumsulfat in unterschiedlichen Trägermaterialien

Trägermaterial	Gehalt an MgSO_4 [ma.-%]	Sorptionswärme [kJ/g Material]	Sorptionswärme [kJ/g $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$]
ungeträgert (bulk)	-	-	$1,82 \pm 0,03$
P 5	11,8	0,25	$2,02 \pm 0,03$
Trisopor	19,7	0,57	$2,47 \pm 0,04$
BUW	13,0	0,36	$2,64 \pm 0,05$
CPI	14,9	0,43	$2,79 \pm 0,04$
Vycor	12,3	0,52	$3,86 \pm 0,05$

Es ist festzustellen, dass jede gemessene Sorptionswärme von Magnesiumsulfat innerhalb des Porenraums höher ist als die des ungeträgerten Salzes. Diese Wärmefreisetzung steigt deutlich mit kleiner werdendem Porenradius und einer dadurch bedingten größeren Wasseraufnahme an. So ist die Sorptionswärme innerhalb von Vycor aufgrund von höherer Wasseraufnahme des Salzes sowie Kapillarkondensation mehr als doppelt so groß wie die des ungeträgerten Salzes.

Nach Beendigung der Sorption wurde das Material ausgewogen und mit dem mittels TG bestimmten Wassergehalt nach zweistündiger Entwässerung bei 130 °C die Wasseraufnahme durch die Sorption bestimmt. Diese Wasseraufnahme, die summarischen Wassergehalte der Hydrate vor und nach der Sorption sowie die molare Sorptionswärme bezogen auf die Wasseraufnahme sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Wassergehalte vor und nach der Sorption sowie molare Sorptionswärme bezogen auf die Wasseraufnahme

Trägermaterial	Wassergehalt Ausgangsstoff [mol H ₂ O]	Wasseraufnahme [g/g]	Wassergehalt Endprodukt [mol H ₂ O]	Sorptionswärme [kJ/mol H ₂ O]
ungeträgert (bulk)	1,3	0,59	6,0	55,7
P 5	1,4	0,61	6,3	59,6
Trisopor	1,5	0,83	8,3	53,9
BUW	1,3	0,88	9,5	53,6
CPI	1,3	1,08	9,9	46,5
Vycor	1,9	1,52	15,0	45,6

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Wasseraufnahme während des Sorptionsvorganges mit kleiner werdendem Porenraum deutlich zunimmt. Das Endprodukt bei der Sorption des entwässerten Magnesiumsulfates innerhalb von P5 führte zu demselben Endprodukt $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wie es auch bei der Hydratation des ungeträgerten Magnesiumsulfates nachgewiesen wurde. Der erhöhte Wert der Sorptionswärme freisetzung des Salzes innerhalb von P5 gegenüber dem ungeträgerten Salz liegt bei ähnlicher Wasseraufnahme höchstwahrscheinlich an einer größeren Dispersität des Salzes innerhalb des Trägermaterials und dadurch an einem größeren Oberflächen-Volumen-Verhältnis. Bei den Materialien mit kleinerem Porenradius als P5 zeigt sich ein etwas anderes Bild. Die Massezunahme liegt über dem des zur Bildung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ benötigten Wassers. Das bedeutet, es muss sich eine Lösung ausgebildet haben, in der sich bei Gleichgewichtsbedingungen $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ befindet, da bei diesen Bedingungen kein höheres Hydrat existiert. Dieser Anteil an Lösung nach Beendigung des Sorptionsprozesses erhöht sich mit kleineren Porengrößen, da mehr Wasser aufgenommen wurde.

Die Sorptionswärme für das ungeträgerte Salz und Magnesiumsulfat innerhalb von P5 setzt sich aus der Kondensationswärme des gasförmigen Wassers und der Reaktionswärme des Wassers mit dem entwässerten Hydrat zu einem höheren Hydrat zusammen (siehe auch Kapitel 4.1). Bei kleiner werdenden Porengrößen bildet sich um die Kristalle innerhalb des Porenraumes eine Lösung und eine Adsorption am Kristall ist nicht mehr möglich. Als Wärmebeiträge kommen jedoch die Adsorptionswärme am offenporigen Träger und die endotherme Lösungswärme des Epsomits hinzu.

Durch die größere Wasseraufnahme aufgrund von zusätzlicher Porosität des Kristalls sowie zwischen Kristall und Porenwandung und einer niedrigeren Deliqueszenzfeuchte bei kleineren Porenräumen steigt die Sorptionswärme deutlich an. Betrachtet man jedoch die Sorptionswärme bezogen auf die Anlagerung eines Wassermoleküls sinkt diese ab, da der Einfluss der endothermen Lösungswärme des Epsomits zunimmt. So erhöht sich die Sorptionswärme des entwässerten Magnesiumsulfates innerhalb von P5, die 2020 J/g beträgt, auf 3855 J/g innerhalb von Vycor währenddessen die wasserbezogene molare Wärme von 59,6 auf 45,6 kJ/mol absinkt. Wobei letztere immer noch größer als die Kondensationswärme des Wassers (44 kJ/mol) ist.

5.3.3 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zum Hydratations- bzw. Sorptionsverhalten von entwässerten Magnesiumsulfat-Hydraten innerhalb offenporiger Trägermaterialien mit unterschiedlichen Porendurchmessern zeigten einen förderlichen Effekt auf die Wasseraufnahme und Sorptionswärme bei kleiner werdenden Poren. Während als Produkt der Sorption innerhalb des Porenraums von P5 (Porendurchmesser 1 – 1,6 μm) wie bei dem ungeträgerten Salz Hexahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) entstand, erhöhte sich bei kleineren Porenradien die Wasseraufnahme und es entstand eine bezüglich Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) gesättigte Lösung. Die Bildung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, das bei den Bedingungen 30 °C und 85% r.F. thermodynamisch vorliegen müsste, konnte bei diesen Untersuchungen über eine Reaktion des Typs „fest/gasförmig-fest“ nicht festgestellt werden. Das bedeutet auch im Porenraum konnte durch die erhöhte Dispersität und der einhergehenden Verkleinerung der Kristallitgröße die kinetische Blockade zu der Bildung des Epsomits nicht überwunden werden. Die Sorptionswärme steigt mit kleiner werdendem Porenraum von 2,02 kJ/g für MgSO_4 innerhalb des makroporösen Trägermaterials P5 auf 3,86 kJ/g innerhalb von mesopörem Vycor an, welches eine Verdopplung des Wertes darstellt.

5.4 Kompositmaterialien aus Attapulgit mit Mischungen von MgSO_4 und MgCl_2

5.4.1 Vorbemerkungen

Wie die vorangegangenen Untersuchungen am kristallinen System $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (bulk) zeigten, konnte das thermodynamisch stabile feste Endprodukt Epsomit bei der Hydratation eines bei 130 °C entwässerten Magnesiumsulfat-Hydrates bei Sorptionsbedingungen von 30 °C und 85% r.F. aufgrund von kinetischen Hemmungen nicht erreicht werden. Durch Verwendung kleinerer Porenradien des Trägermaterials konnte jedoch gezeigt werden, dass die Sorptionswärme über den Weg der Lösungsbildung deutlich erhöht werden kann. Um die Wärmespeicherfähigkeit dieses Systems weiter zu erhöhen, soll das hydrothermal stabile Salzhydrat Magnesiumsulfat mit einem niedrig deliqueszierenden Salz partiell substituiert werden. So besteht die Möglichkeit, dass sich das entwässerte Magnesiumsulfat teilweise in der Lösung des Salzes mit niedriger Deliqueszenzfeuchte löst und sich dadurch schneller höhere Wassergehalte bei der Hydratation in einer Lösung ausbilden können (siehe Abbildung 3.2). Aufgrund der verringerten Deliqueszenzfeuchte des Gemisches verändert sich dann der Typ der Gesamtreaktion zu „fest/gasförmig-flüssig“.

Die Salzmischung, die als erstes untersucht worden ist, setzte sich aus Magnesiumsulfat in Kombination mit Magnesiumchlorid zusammen. Ausschlaggebend für die teilweise Substitution des Magnesiumsulfates durch Magnesiumchlorid war, dass beide Salze das Mg^{2+} -Kation besitzen und damit eine Reaktion untereinander bzw. eine doppelte Umsetzung auszuschließen ist. Ein weiterer Vorteil sollte sein, dass durch die sehr unterschiedlichen Deliqueszenzfeuchten ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 93% r.F.; $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 33% r.F. bei 30 °C) eine große Varianz der Deliqueszenzfeuchte einer Mischung eingestellt werden kann.

Magnesiumchlorid kann je nach Temperatur als Bodenkörper mit 2, 4, 6, 8 und 12 mol Wasser auftreten, wobei bei Raumtemperatur das Hexahydrat (Bischofit) als thermodynamisch stabile Phase vorliegt [51].

In diesem Abschnitt soll die systematische Charakterisierung der Salzmischung Magnesiumsulfat-Magnesiumchlorid bezüglich der Einflüsse auf die Wärmespeicherfähigkeit vorgestellt werden. Diese Einflüsse sind im Folgenden das Mischungsverhältnis, die Variation der Desorptions- und Sorptionsbedingungen sowie der Salzgehalt im Trägermaterial.

5.4.2 Materialien und Methoden

Als poröses Trägermaterial wurden für diese Untersuchungen offenporige Granulate aus Attapulgit, das sich durch seine große spezifische Oberfläche, eine hohe Wasseraufnahme und eine geringe Dichte auszeichnet, verwendet (siehe auch Kapitel 5.2.1). Mit diesem Trägermaterial sollten sich dadurch hohe materialbezogene Wärmespeicherdichten realisieren lassen. Das Granulat wurde mit Salzlösungen, die MgSO_4 und MgCl_2 in unterschiedlichen Massenverhältnissen enthielten, getränkt und anschließend bei 40 °C über 3 Tage in einem Trockenschrank getrocknet. Dabei konnten Salzgehalte von 19 bis 43 ma.-% erhalten werden. Eine Phasenanalyse der mit Salzlösung getränkten Kompositmaterialien mittels XRD konnte nicht durchgeführt werden, da aufgrund der niedrigen Deliqueszenzfeuchte des Magnesiumchlorids die Pulverpräparate bei Umgebungsbedingungen durch die Wasseraufnahme sich schnell veränderten. Da die beiden Salze in unterschiedlichen Hydratstufen vorliegen, wurden die Wassergehalte der Salzmischungen summarisch durch Thermogravimetrie bestimmt. Im Falle der Tränkung mit reiner MgSO_4 -Lösung, wurde nach der Trocknung bei 40 °C Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) als vorliegende Hydratstufe mittels TG identifiziert.

Die Sorptionswärme wurde wiederum mit dem C80 Kalorimeter (siehe Abschnitt 4.2) unter Verwendung der Gaszirkulationsmesszelle bestimmt. Nachdem ca. 0,75 g des Kompositmaterials in die Messzelle eingefüllt worden ist, wurde es mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf die gewünschte Entwässerungstemperatur (100 °C bzw. 130 °C) erwärmt. Um ein Gleichgewicht bei diesen Temperaturen zu erreichen, wurde eine Haltezeit von 2 h angeschlossen. Der durch die Desorption des Materials entstandene Wasserdampf wurde dabei mit trockener Luft (5% r.F. bei 30 °C) mit einer Geschwindigkeit von 50 ml/min aus der Messzelle herausgeführt. Daran anschließend wurde das Material unter denselben Bedingungen auf die Sorptionstemperatur von 30 °C oder 40 °C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperaturen wurde die Sorption durch schlagartiges Erhöhen der Luftfeuchtigkeit (75% bzw. 85%) initiiert und der entstandene Wärmefluss gemessen. Tabelle 5.7 stellt die verwendeten und untersuchten Sorptionsbedingungen dar.

Tabelle 5.7: Sorptionsbedingungen

Bedingung	Entwässerungstemperatur [°C]	Sorptionstemperatur [°C]	Luftfeuchte [% r.F.]
A	130	30	85
B	130	30	75
C	130	40	75
D	100	40	75

Thermogravimetrisch wurde ebenfalls der Wassergehalt der ungeträgerten MgSO_4 - und MgCl_2 -Hydrate unter Verwendung der Thermoanalyse Setsys 16/18 der Firma Setaram mit einer Aufheizrate von 10 K/min an Luft bestimmt, um die Hydratstufen, die nach zweistündiger Trocknung bei 130 °C vorliegen, zu erhalten.

5.4.3 Einfluss des Mischungsverhältnisses

Zur Bestimmung des Einflusses des Mischungsverhältnisses wurden systematisch Massenanteile des Magnesiumsulfates durch Magnesiumchlorid substituiert und durch Tränkung in die offenporige Matrix eingebracht. Die Sorptionsmessungen erfolgten jeweils bei 30 °C und 85% r.F. nach der zweistündigen Entwässerung bei 130 °C. Die Wärmeflusskurven einiger hergestellter Kompositmaterialien, die unterschiedliche Mischungsverhältnisse beinhalten, sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

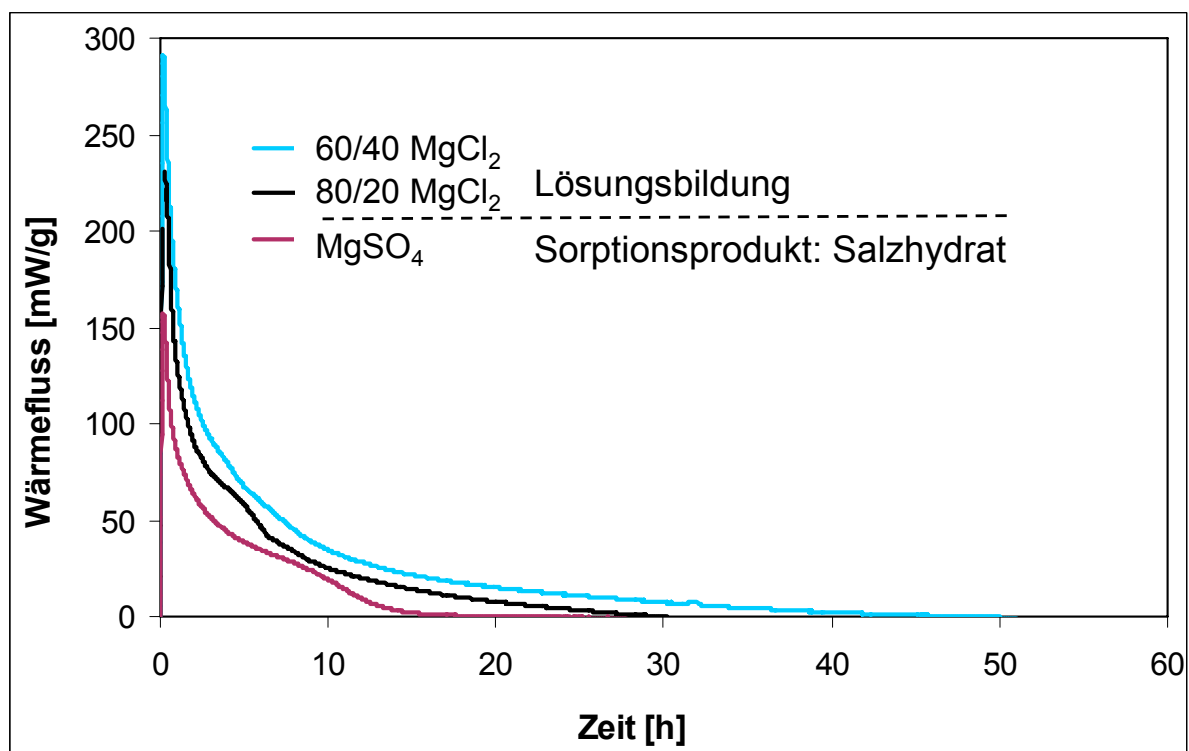


Abbildung 5.9: Wärmeflusskurven von Attapulgitgranulat getränkt mit unterschiedlichen Salzmischungen bei 30 °C und 85% r.F.

Die kürzeste Zeit bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes (ca. 18 h) benötigt die Hydratation des entwässerten Magnesiumsulfat-Hydrates und diese Reaktion folgt dem Typ „fest/gasförmig-fest“ nach Gleichung (3.4)

Während der Sorption ist bei dem Magnesiumsulfat wiederum eine Schulter aufgrund der fest-fest-Reaktion zu erkennen, welche jedoch bei den Mischungen aufgrund der Lösungsbildung nicht mehr zu beobachten ist. Da sich eine Salzlösung ausbildet ändert sich für die Salzmischungen der Reaktionstyp zu „fest/gasförmig-flüssig“ (siehe Gleichung (3.5)). Die Zeit bis zur Gleichgewichtsausbildung verlängerte sich dadurch ebenfalls auf bis zu 50 h für die Sorption der Mischung mit 60 ma.-% MgSO_4 und 40 ma.-% MgCl_2 (siehe Abbildung 5.9). Die Wärmefreisetzung zu Beginn der Messung ist bei den Salzmischungen, je nach Substitutionsgrad, deutlich höher als die des reinen Magnesiumsulfates. Dies ist auf die steigenden Unterschiede zwischen dem Wasserdampfpartialdruck über dem entwässerten Magnesiumsulfat und der Salzmischungen in Verbindung mit dem der feuchten Luft zurückzuführen.

Tabelle 5.8 fasst die Ergebnisse der Messungen der Sorptionswärme bei 30 °C, die durch Integration der Wärmeflusskurven erhalten worden sind und den Salzgehalt der Komposit-Wärmespeichermaterialien zusammen. Die Salzgehalte im Trägermaterial beziehen sich auf die Masse der Salzmischung mit ihrem Hydratwasser, welche nach dreitägiger Trocknung bei 40 °C und 10% r.F. vorliegt. Diese ermittelten Salzgehalte können jedoch durch vorhandenes mikrostrukturelles Zwischenschichtwasser des Attapulgits geringfügig höher als die tatsächlichen Werte ausfallen.

Tabelle 5.8: Wärmespeichervermögen von Attapulgitgranulat mit anteiliger Salzmischung MgSO_4 - MgCl_2

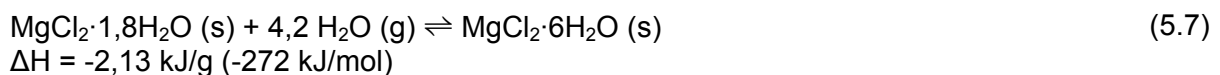
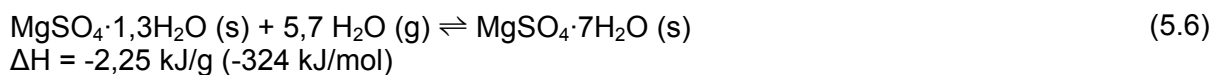
Massenverhältnis $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$	Salzgehalt bei 40 °C [ma.-%]	Sorptionswärme [kJ/g Material]
100/0	31,7	0,61
90/10	26,6	0,72
80/20	27,2	0,88
70/30	26,7	0,92
60/40	28,6	1,06
50/50	29,3	1,10
40/60	28,6	1,15
30/70	33,2	1,32
20/80	32,8	1,60
10/90	30,7	1,62

Aus dieser Tabelle ist deutlich abzulesen, dass bei nahezu gleichen Salzgehalten die gemessene Sorptionswärme bei gleichen Messbedingungen mit Erhöhung des Anteils an Magnesiumchlorid ebenfalls deutlich ansteigt.

Wenn die relative Luftfeuchte geringer als die Deliqueszenzfeuchte eines entwässerten Salzhydrates ist, besteht nach Gleichung (3.4) die Möglichkeit für jede Salzmischung die theoretische Hydratationsenthalpie der Reaktion „fest/gasförmig-fest“ zu bestimmen. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass man die Hydratwassergehalte der Ausgangsstoffe, d.h. nach Entwässerung bei 130 °C und vor der Sorption, kennt. Diese Hydratwassergehalte wurden durch TG-Messungen (in analoger Prozedur zur Entwässerung der Materialien im Kalorimeter) bestimmt. Nach einer zweistündigen isothermen Entwässerung bei 130 °C von MgSO₄·7H₂O und MgCl₂·6H₂O konnten somit die summarischen Hydratstufen vor Beginn der Sorption von MgSO₄·1,3H₂O und MgCl₂·1,8H₂O erhalten werden.

Bei 30 °C sollten als thermodynamisch stabile Endprodukte der Hydratation bzw. Sorption jeweils MgSO₄·7H₂O und MgCl₂·6H₂O [51] vorliegen. Die Hydratationswärme für beide Salze ist somit die Differenz aus der Standardbildungsenthalpie des Produktes und der Summe aus der Standardbildungsenthalpie des Ausgangsstoffes und der Bildungsenthalpie von gasförmigem Wasser (siehe auch Kapitel 4.1).

Die Standardbildungsenthalpien der Ausgangsstoffe wurden durch lineare Interpolation aus den bekannten Standardbildungsenthalpien von MgSO₄·H₂O und MgSO₄·2H₂O [57] sowie MgCl₂ und MgCl₂·2H₂O [75] bei 25 °C erhalten. Diese berechneten Standardbildungsenthalpien betragen -1694,0 kJ/mol für MgSO₄·1,3H₂O und -1215,3 kJ/mol für MgCl₂·1,8H₂O. Die Bildungsenthalpie von gasförmigem Wasser ($\Delta_B H$; H₂O, g) wurde dabei mit -241,8 kJ/mol angenommen [76].



Die nach den Gleichungen (5.6) und (5.7) berechneten Werte der theoretischen Hydratationsenthalpie betragen -324 kJ/mol für die Hydratation von MgSO₄·1,3H₂O und -272 kJ/mol für MgCl₂·1,8H₂O.

Um nun diese berechneten Hydratationswärmen mit den gemessenen Sorptionswärmen vergleichen zu können, wurde von den experimentell erhaltenen Werten der Sorption der Kompositmaterialien die reine Adsorptionswärme des Trägers abgezogen. Diese wurde in einem unabhängigen Experiment bei 30 °C und 85% r.F. bestimmt und betrug 120 J/g. Daran anschließend wurde die Sorptionswärme bezogen auf die Masse des im offenporigen Träger befindlichen Salzes neu berechnet. Abbildung 5.10 stellt die korrigierten experimentell bestimmten Sorptionswärmen und die berechneten Werte aus den Standardbildungsenthalpien für eine Reaktion „fest/gasförmig-fest“ im Bezug zum Mischungsanteil an Magnesiumchlorid dar.

Die Deliqueszenzfeuchten der Salzmischungen, die ebenfalls in dieser Abbildung aufgetragen worden sind, entsprechen dem Wasserdampfpartialdruck bzw. der relativen Luftfeuchtigkeit über gesättigten Salzlösungen und wurden nach Gleichung (3.2) für jede Salzmischung experimentell bestimmt. Dafür sind gesättigte Lösungen der Salzmischungen im jeweiligen Mischungsverhältnis hergestellt worden. Diese gesättigten Lösungen, bei denen ein Bodenkörper vorlag, wurden in Erlenmeyerkolben bei 30 °C im Wasserbad temperiert und leicht geschüttelt. Mit einem kapazitiven Feuchtefühler, der in dem verschlossenen Kolben über der Salzlösung angebracht war, wurde die relative Luftfeuchtigkeit über der Salzlösung gemessen. Als Deliqueszenzfeuchte wurden dann die Messwerte angenommen, die sich innerhalb einer Zeit von einer Stunde nicht mehr änderten. Die so gemessenen Werte für MgSO_4 (93% r.F.) und MgCl_2 (33% r.F.) stehen in Übereinstimmung mit den Literaturdaten von Vogt und Greenspan [77, 78].

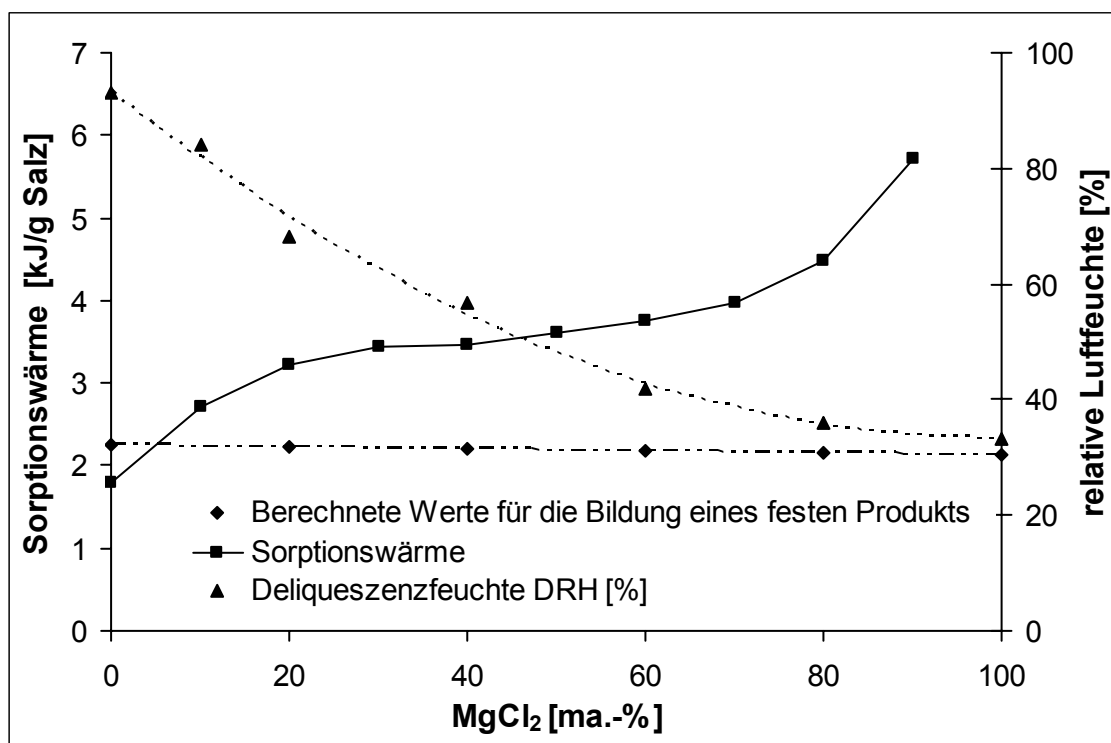


Abbildung 5.10: Massenbezogene Sorptionswärmen verschiedener Mischungen von MgSO_4 und MgCl_2 in Abhängigkeit von der Deliqueszenzfeuchte bei 30 °C und 85% r.F.

Mit steigender Substitution von Magnesiumsulfat durch Magnesiumchlorid sinkt die Deliqueszenzfeuchte der Salzmischung, da das Magnesiumchlorid eine deutlich geringere Deliqueszenzfeuchte als das Magnesiumsulfat besitzt. Außer der Deliqueszenzfeuchte des reinen $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist jede gemessene Deliqueszenzfeuchte niedriger als die relative Luftfeuchtigkeit von 85%, bei der die Sorptionsmessungen durchgeführt worden sind.

Die Reaktion des entwässerten Magnesiumsulfat-Hydrates folgt demnach Gleichung (3.4) und die gemessene Sorptionswärme von 1,8 kJ/g ist geringer als die für die Hydratation zu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aus den Standardbildungsenthalpien berechnete.

Dieser Fakt, dass die gemessene Hydrationswärme geringer als die berechnete ist, liegt in den bereits erwähnten Gründen der kinetischen Hemmung und der einhergehenden unvollständigen Hydratation zu MgSO₄·6H₂O (siehe auch Kapitel 4.3).

Höhere Gehalte an Magnesiumchlorid führen bei den für die Mischungen berechneten Werten zu geringeren Hydrationswärmern, da die Reaktionswärme zur Bildung von kristallinem MgCl₂·6H₂O geringer ist, als die zur Bildung von MgSO₄·7H₂O benötigte. Jedoch wird durch die Absenkung der Deliqueszenzfeuchte bei MgCl₂-reicheren Mischungen als Endprodukt eine Lösung ausgebildet, d.h. durch zusätzliche Kondensation von Wasserdampf und eine erhöhte Auflösung des entwässerten Magnesiumsulfat-Hydrates unter der Bildung höherer Hydratstufen erhöht sich signifikant die Wärmefreisetzung.

Wenn die relative Luftfeuchte die Deliqueszenzfeuchte der Salzmischung überschreitet folgt die Reaktion der Gleichung (3.5) und der Reaktionstyp ändert sich in „fest/gasförmig-flüssig“. Eine Substitution von nur 10 ma.-% Magnesiumsulfat durch Magnesiumchlorid erhöht dadurch die gemessene Sorptionswärme im Vergleich zur berechneten Hydrationswärme deutlich. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Sorptionswärme einer Mischung mit 80 ma.-% MgCl₂ ungefähr doppelt so groß ist, wie die für die Bildung fester Hydrate berechnete. Der erhöhte Gehalt an kondensiertem Wasser führt zu einer Salzlösung, die wiederum aus dem porösen Material austreten und die Wärmespeicherfähigkeit des Materials herabsetzen könnte. Dies kann jedoch durch Einstellung eines geeigneten Mischungsverhältnisses von Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid verhindert werden.

Zur weiteren Charakterisierung der Wärmespeichereigenschaften wurde ein Kompositmaterial mit 20 ma.-% MgSO₄ und 80 ma.-% MgCl₂ im Rahmen einer Kooperation in einem 1,5 l Versuchsspeicher in den Einrichtungen der ZeoSolar e.V. (Berlin) untersucht. In der dort vorhandenen Messapparatur wurden zwei Speicherzyklen mit diesem Kompositmaterial gefahren. Dabei ergab sich für die erste Sorption nach einer Desorption bei 200 °C eine Wärmeenergie von 0,170 kWh/kg bei einer maximal erreichten Temperatur von 80 °C. Die zweite Sorption erfolgte nach einer Entwässerung bei 130 °C. Diese ergab eine Maximaltemperatur von 70 °C und eine Wärmeenergie von 0,132 kWh/kg für das Speichermaterial. Vergleicht man diese Werte mit anderen Kompositmaterialien (siehe Kapitel 2.3) kann man erkennen, dass die dort gemessenen Speicherenergien ähnliche Werte erzielen, wie die mit CaCl₂ imprägnierten Materialien und deutlich über den Sorptionswärmern der Kompositmaterialien mit Magnesiumsulfat liegen. Bei diesen Messungen wurde bei der Desorption ein Niederschlag im Wasser des Kondensators der Messapparatur festgestellt. Die Überprüfung dieses Wassers ergab ein pH-Wert von ca. 1, der einen eindeutigen Indikator für eine Zersetzung des Magnesiumchlorids darstellt [79]. Die dort festgestellte Zersetzungsreaktion steht im Einklang mit den Untersuchungen von Heide et. al. [80]. Dort wurde gezeigt, dass bei Aufheizraten bis 15 K/min eine signifikante Hydrolyse des MgCl₂·H₂O ab ca. 140 °C nach Gleichung (5.8) stattfindet.



Bei höheren Temperaturen besteht neben der Abspaltung von Chlorwasserstoff weiterhin die Möglichkeit der Verminderung der Speicherkapazität durch Bildung von festen Magnesiumoxychloriden [81] oder -oxysulfaten [82].

Dies bedeutet, dass die Mischungszusammensetzung von 20 ma.-% MgSO_4 und 80 ma.-% MgCl_2 eine möglicherweise zu große Menge Chlorid enthält und gegebenenfalls nur bei geringeren Entwässerungstemperaturen einsetzbar wäre. Daraufhin wurden zwei Kompositmaterialien aus Attapulgit und unterschiedlichen Gehalten an Magnesiumchlorid einem zyklischen De- und Sorptionsprogramm unterworfen. Die Be- und Entwässerung der Materialien erfolgte dabei in einem Klimaschrank (Fa. Feutron). Die Wärmespeichermaterialien wurden jeweils mit 4,5 K/min auf 107 °C erwärmt (Maximaltemperatur des Klimaschanks), 2 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder mit 4,5 K/min auf 40 °C abgekühlt. Die Luftfeuchte lag bei der Entwässerung bei ca. 10%. Nach einer Haltezeit von 1 h bei der Sorptionstemperatur wurde die Luftfeuchte von 10% auf 95% erhöht und für 7 h gehalten. Die Materialien wurden dabei vor Beginn der Zyklen und nach 10 bzw. 50 Zyklen im Kalorimeter hinsichtlich ihrer isothermen Wärmefreisetzung untersucht. Die Ergebnisse dieser zyklischen Beanspruchung zeigt die Abbildung 5.11.

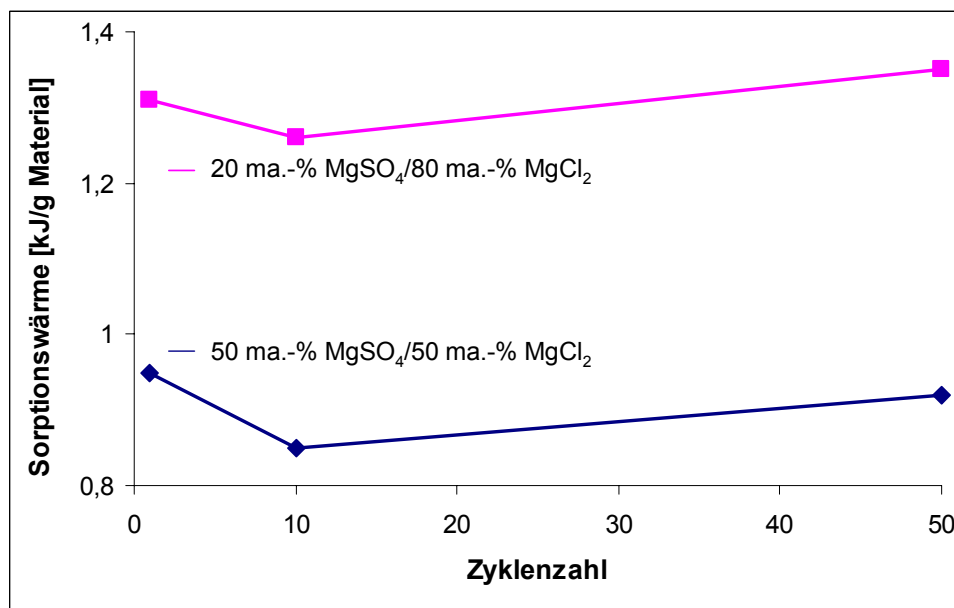


Abbildung 5.11: Sorptionswärmen nach zyklischer Beanspruchung

Diese Zyklenuntersuchungen, die in einem Klimaschrank, der ein offenes System darstellt, durchgeführt worden sind, zeigen, dass bei einer moderaten Entwässerungstemperatur (107 °C) diese Salzmischung als Aktivstoff durchaus für eine Wärmespeicherung geeignet sein kann. Nach einem anfänglichen Abfall der Wärmefreisetzung ist nach längerer zyklischer Belastung der Materialien ein anschließendes Ansteigen der Wärmefreisetzung zu verzeichnen, das sich durch Gleichverteilung des Salzes im Träger erklären lassen kann.

5.4.4 Einfluss der Prozessbedingungen auf die Sorptionswärme

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Entwässerungstemperatur sowie der Sorptionsbedingungen auf die Wärmefreisetzung eines Kompositmaterials mit 20 ma.-% MgSO_4 und 80 ma.-% MgCl_2 untersucht werden. Eine niedrigere Desorptionstemperatur wäre von Vorteil, da sie mit günstigeren und einfacheren Kollektoren erreicht werden könnte. Die Variation der Sorptionstemperatur sowie der Luftfeuchte spiegeln die mögliche Breite der Bedingungen in einem Sorptionsspeicher wieder. Tabelle 5.9 fasst diese gemessenen Sorptionswärmen und die dazugehörigen Messbedingungen zusammen.

Tabelle 5.9: Sorptionswärmen und experimentelle Bedingungen während der Messungen von Attapulgit imprägniert mit einer Mischung von 20 ma.-% MgSO_4 und 80 ma.-% MgCl_2

Bedingung	Entwässerungstemperatur [°C]	Messbedingung	Sorptionswärme [kJ/g Material]
A	130	30 °C – 85% r.F.	1,59
B	130	30 °C – 75% r.F.	1,43
C	130	40 °C – 75% r.F.	1,07
D	100	40 °C – 75% r.F.	1,10

Die Variationen der Sorptionsbedingungen (Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit) auf die isotherme Wärmefreisetzung zeigen einen deutlichen Abfall der integralen Sorptionswärme bei höheren Temperaturen und geringeren relativen Luftfeuchten während der Sorption. Bei Luftfeuchten unter 85% r.F. (Bedingung B) wird die Differenz des Wasserdampfpartialdrucks des Salzhydrates und der feuchten Luft geringer, so dass weniger Wasser kondensieren kann. Höhere Sorptionstemperaturen und geringere Luftfeuchten (Bedingung C) führen zur Bildung niedrigerer Hydratstufen und weniger Wasser kann dadurch angelagert werden. Eine Erniedrigung der Entwässerungstemperatur von 130 °C auf 100 °C (Bedingung D) besitzt nur einen geringen Effekt auf die Wärmefreisetzung. Diese Temperaturabsenkung kann sehr förderlich für die technische Anwendung sein, da unabhängig von dem energetischen Vorteil auch die hydrothermale Belastung bei der Entwässerung sinkt.

5.4.5 Einfluss des Salzgehaltes im Trägermaterial auf die Wärmefreisetzung

Um den Einfluss des Salzgehaltes auf die Sorptionseigenschaften zu charakterisieren, wurde das offenporige Trägermaterial mit Lösungen von MgSO_4 (60 ma.-%) und MgCl_2 (40 ma.-%), die unterschiedliche Gehalte an der Salzmischung aufwiesen, imprägniert. Abbildung 5.12 stellt den Einfluss des Salzgehaltes auf die Sorptionswärme bezogen auf das Kompositmaterial und auf die Salzmischung dar. Die Messungen wurden bei der Sorptionsbedingung A (30 °C und 85% r.F.) durchgeführt. Für Salzgehalte bis ca. 38 ma.-% betrug die Genauigkeit der Messungen der materialspezifischen Sorptionswärme bei zweimaliger Durchführung $\pm 0,05$ kJ/g und $\pm 0,2$ kJ/g für 43 ma.-%. Die Verwendung von Salzlösungen mit größeren Salzgehalten erhöht prinzipiell den Salzgehalt im Träger und proportional dazu auch die freigesetzte materialspezifische Wärme.

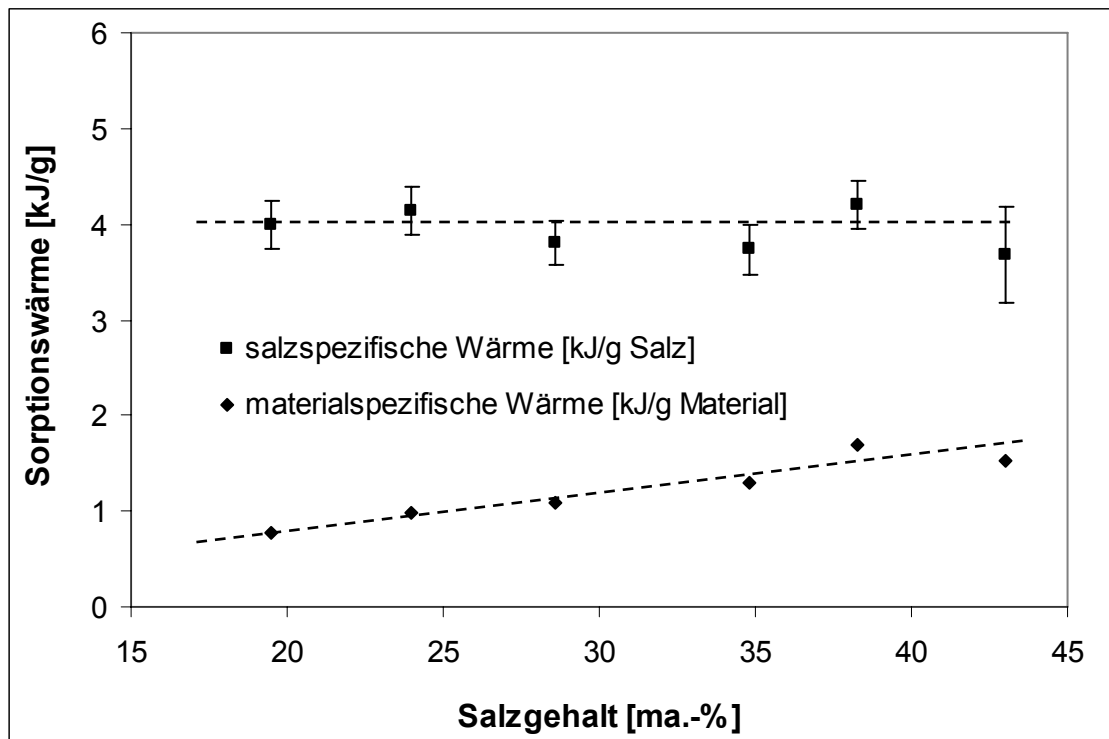


Abbildung 5.12: Sorptionswärmen in Abhängigkeit des Salzgehaltes

Die salzspezifische Wärme, die durch Abzug der Adsorptionswärme und der Masse des Trägers berechnet worden ist, nimmt einen nahezu konstanten Wert von ca. 4,00 kJ/g ($\pm 0,25$ kJ/g) ein. Bei größeren Salzgehalten (über 38 ma.-%) wurde eine Verringerung der Messpräzision ($\pm 0,5$ kJ/g) beobachtet. Dies liegt höchstwahrscheinlich an Porenverstopfungen oder der Ausbildung einer Salzkruste an der Oberfläche, welche den Wasserdampftransport in die Poren verringert.

In Abbildung 5.13 ist beispielhaft die Oberfläche eines Granulates, welches mit einer ungesättigten Salzlösung getränkt worden ist, zu sehen. Darauf sind nur einige vereinzelte Kristallite zu erkennen.

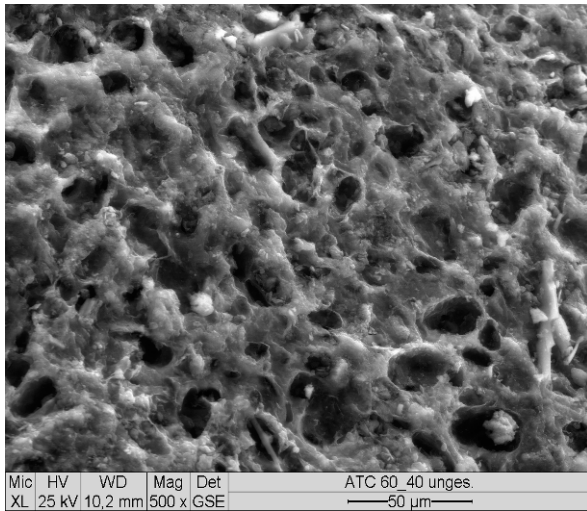


Abbildung 5.13: Attapulgit getränkt mit Salzlösung der Mischung 60/40 (ungesättigt)

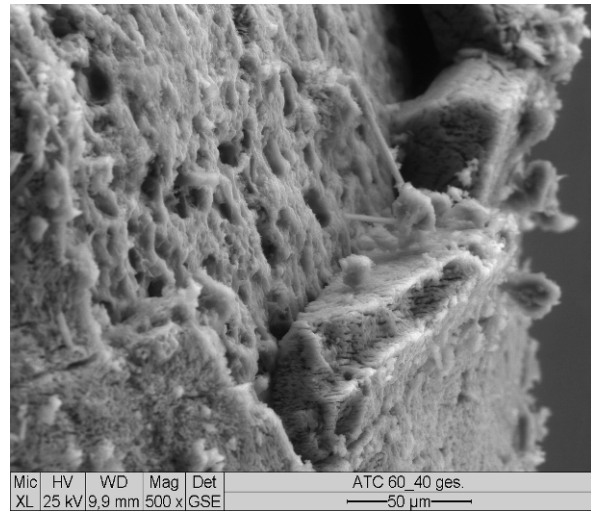


Abbildung 5.14: Attapulgit getränkt mit Salzlösung der Mischung 60/40 (gesättigt)

Im Falle der Imprägnierung mit einer gesättigten Lösung, welche zu einem Massenanteil von 43% Salz führte, ist eine oberflächige geschlossene Kruste in Abbildung 5.14 deutlich festzustellen. Da eine Erhöhung des Salzgehaltes im Träger zu einer materialspezifischen Wärmeerhöhung führt, muss ein maximaler Salzgehalt durch zyklische Desorptions- und Sorptionsmessungen ermittelt werden, wobei diese Massenanteile unter Umständen für jedes Gemisch und jedes offenporige Trägermaterial sowie für jede Betriebsbedingung variieren können.

5.4.6 Zusammenfassung

Die Substitution des Magnesiumsulfates mit einem niedrig deliqueszierenden Salz, wie in diesem Beispiel Magnesiumchlorid, erhöht deutlich die entstehende Sorptionswärme. Diese höhere Wärmefreisetzung ist das Resultat einer höheren Wasseraufnahme aus der feuchten Luft in der Salzmischung, die bis zu einer konzentrierten Salzlösung führen kann. Die größere Wärmefreisetzung zu Beginn der Messungen der Sorptionswärme könnte mit einem höheren Temperaturhub einhergehen, der einen wichtigen Faktor bei der thermochemischen Wärmespeicherung darstellt.

Die gemessenen Sorptionswärmen des mit 20 ma.-% MgSO_4 und 80 ma.-% MgCl_2 getränkten Kompositmaterials von 1,59 kJ/g bei 30 °C und 85% r.F. (1,10 kJ/g bei 40 °C und 75% r.F.) sollten für eine Anwendung als thermochemisches Energiespeichermaterial ausreichend sein. So konnte in einem Versuchsspeicher für das Material mit der Mischung 20 ma.-% MgSO_4 und 80 ma.-% MgCl_2 eine Temperatur im Speicher von 80 °C bei einer Desorptionstemperatur von 200 °C erreicht werden.

Eine hohe Substitution des Magnesiumsulfates durch Magnesiumchlorid erhöht generell auch die freigesetzte Sorptionswärme, jedoch sollten aufgrund der starken Hydrolyseneigung des Magnesiumchlorides Gemische mit einem großen Anteil an Sulfat ausgewählt oder die Entwässerungstemperatur so niedrig wie möglich gehalten werden. Die zyklischen Untersuchungen zeigen, dass diese Neigung zur Zersetzung des Chlorids durch moderate Entwässerungstemperaturen eingedämmt oder gar vermieden werden kann.

Generell ist festgestellt worden, dass eine Erhöhung des Salzgehaltes in dem Trägermaterial Attapulgit auch die Wärmefreisetzung des Gesamtmaterials erhöht. Bei maximalen Salzgehalten kann jedoch eine flächenhafte Krustenbildung auf dem Material einsetzen, die den Zutritt für den Wasserdampf in das Porensystem behindert.

Aufgrund der im Kapitel 5.2.1 erwähnten zusätzlichen Wasseraufnahme und -abgabe in den Zwischenschichträumen des Attapulgits werden bei den folgenden Untersuchungen nur noch definiert poröse glasige Trägermaterialien verwendet.

5.5 Kompositmaterialien mit Mischungen von MgSO_4 und LiCl

5.5.1 Vorbemerkungen

Aufgrund der starken hydrothermalen Hydrolyse des Magnesiumchlorides wurde als weiteres Salz zur Substitution des Magnesiumsulfates Lithiumchlorid ausgewählt. Es besitzt eine geringere Deliqueszenzfeuchte von 11,3% bei 30 °C [78] als das $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (33% r.F.) und sollte bei höheren Entwässerungstemperaturen nicht Chlorwasserstoff (HCl) freisetzen [83]. Aus dem Grunde der geringen Deliqueszenzfeuchte könnte eine geringere Substitution des Sulfates mit Lithiumchlorid zu vergleichbaren Wärmefreisetzungen wie bei der Substitution mit Magnesiumchlorid führen. Für diese Untersuchungen wurden unterschiedliche Trägermaterialien mit den in Tabelle 5.10 dargestellten Salzmischungen imprägniert und daran anschließend die Kompositmaterialien charakterisiert.

Tabelle 5.10: Verwendete Salzmischungen des Systems MgSO_4 - LiCl

Mischung	MgSO_4 [ma.-%]	LiCl [ma.-%]
99/1	99	1
95/5	95	5
85/15	85	15
90/10	90	10
80/20	80	20
70/30	70	30

Neben den offenporigen Gläsern, die als poröse Referenzmaterialien mit einer engen Porenradienverteilung dienten, wurden auch die ungeträgerten Mischungen mit 99 ma.-% MgSO_4 und 1 ma.-% LiCl sowie 95 ma.-% MgSO_4 und 5 ma.-% LiCl untersucht. Mischungen mit größerem Chlorid-Anteil wurden aufgrund der nachteiligen Tendenz zur verstärkten Lösungsbildung nicht als ungeträgerte Salze untersucht. Zusätzlich zu dem Einfluss des Mischungsverhältnisses, welches im Träger P5 untersucht wurde, standen die Charakterisierung des Einflusses der Porengröße des Trägermaterials auf das Sorptionsverhalten, der Einfluss unterschiedlicher Sorptionsbedingungen sowie die Zyklenstabilität hergestellter Kompositmaterialien im Vordergrund der Untersuchungen.

5.5.2 Untersuchungen zum Mischungsverhältnis MgSO_4 - LiCl

Zur Charakterisierung des Mischungsverhältnisses wurde das offenporige Trägermaterial P5 (durchschnittlicher Porendurchmesser: $1,4 \mu\text{m}$) jeweils mit den genannten Salzmischungen imprägniert. Als Voruntersuchung zum Wasseraufnahmevermögen wurden die hergestellten Kompositmaterialien im Laborofen bei 130°C über 2 Stunden (analog zu der kalorimetrischen Messmethode) entwässert und in einem Exsikkator, gefüllt mit Phosphorpentoxid, unter Feuchteausschluss abgekühlt. Daran anschließend ist dieses Material in einem Exsikkator, in dem sich eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorid, über der sich eine relative Luftfeuchte von 84% r.F. [78] bei Raumtemperatur einstellt, gelagert worden. In festgelegten Zeitabständen wurde die durch Wassersorption bedingte Massenzunahme durch Wägung bestimmt. Der zeitliche Verlauf der auf das Salz bezogenen Wasseraufnahme für ausgewählte Mischungen im Vergleich zum Magnesiumsulfat ist in der Abbildung 5.15 dargestellt.

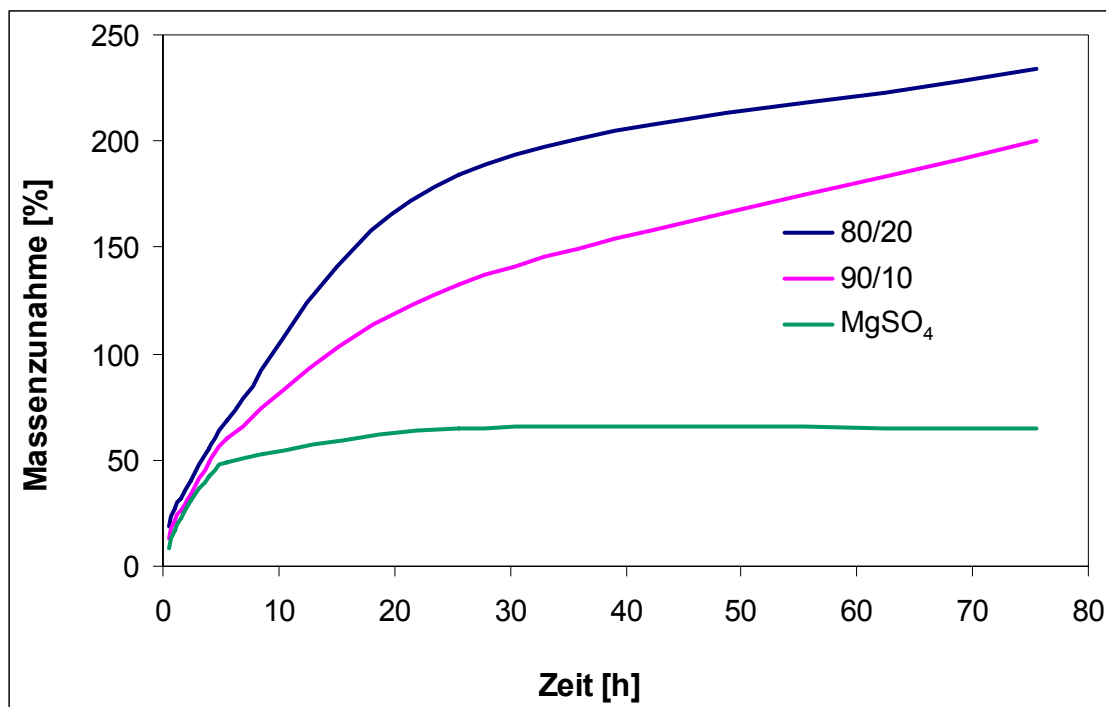


Abbildung 5.15: Salzbezogene Massenzunahme im Trägermaterial P5 nach einer Entwässerung bei 130°C und Sorptionsbedingungen von RT und 85% r.F.

Aus dem Diagramm ist deutlich abzulesen, dass die Reaktion des Typs „fest/gasförmig-fest“ des Magnesiumsulfates die kürzeste Zeit benötigt und mit der geringsten Wasseraufnahme verbunden ist. Die Wasseraufnahme der Mischung 80 ma.-% MgSO_4 und 20 ma.-% LiCl liegt aufgrund des höheren Anteils an Chlorid über der der Mischung 90/10. Das bedeutet je größer der Substitutionsgrad ist, desto größer wird die Wasseraufnahme und desto mehr Zeit benötigt diese bis zu einer Sättigung.

Nach ca. 10 h ist beispielsweise die Wasseraufnahme der Mischung 80/20 innerhalb des Trägers P5 doppelt so groß, wie die des Magnesiumsulfates. Dies liegt an der niedrigeren Deliqueszenzfeuchte des Lithiumchlorides und damit am Unterschied des Wasserdampfpartialdrucks, der bei den Deliqueszenzfeuchten der Mischungen und der gegebenen Sorptionsbedingung vorherrscht. Je niedriger die Deliqueszenzfeuchte der Mischung ist, desto größer ist der Unterschied der Partialdrücke und umso mehr Wasser kann pro Zeiteinheit aufgenommen werden. Zusätzlich erhöht sich jedoch die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung bzw. Sättigung. Untersuchungen am reinen Lithiumchlorid wurden aufgrund der starken Lösungsbildungen bei diesen Sorptionsbedingungen (RT und 84% r.F.) nicht durchgeführt.

Die Wärmeflusskurven exemplarisch ausgewählter Mischungen innerhalb des Porenraums des Trägermaterials P5, die aus der isothermen Kalorimetrie unter der Messbedingung 30 °C und 85% r.F. erhalten worden sind, zeigt Abbildung 5.16. Dabei ist eine deutliche Korrelation zu den Untersuchungen der zeitlichen Wasseraufnahme zu erkennen.

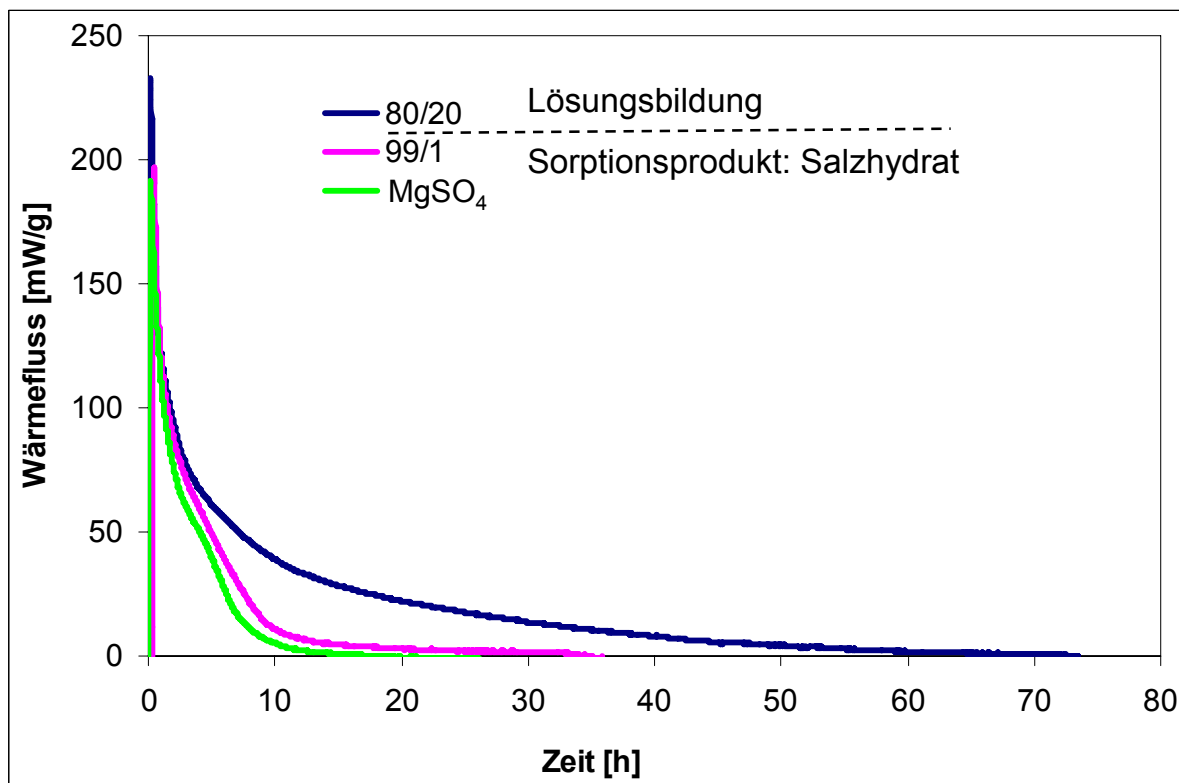


Abbildung 5.16: Wärmeflusskurven von Mischungen im Träger P5 nach einer Entwässerung bei 130 °C und Sorptionsbedingungen von 30 °C und 85% r.F.

Auch hier ist der anfängliche Wert der Sorption bei Mischungen mit einem höheren Chlorid-Anteil größer als bei niedrigeren Substitutionsgraden. So steigt der erhaltene Wärmefluss der Mischungen innerhalb von P5 mit steigendem Chlorid-Anteil pro Zeiteinheit an und die Sorptionsdauer bis zur Gleichgewichtseinstellung erhöht sich ebenfalls.

Die typische Schulter des Kurvenverlaufes bei der Sorption des Magnesiumsulfates aufgrund des Reaktionstyps „fest/gasförmig-fest“ ist ebenfalls bei der Mischung 99 ma.-% MgSO_4 und 1 ma.-% LiCl zu erkennen, was auf keine oder nur eine sehr geringe Lösungsbildung zurückzuführen ist.

Durch Integration dieser Wärmeflusskurven werden die Sorptionswärmen für das Kompositmaterial und unter Berücksichtigung der Masse des Salzes im Träger für die Salzmischung erhalten. Diese Sorptionswärmen sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

Tabelle 5.11: Wärmespeichervermögen von Salzmischungen MgSO_4 - LiCl im Trägermaterial P5

Massenverhältnis $\text{MgSO}_4/\text{LiCl}$	Sorptionswärme [kJ/g Material]	Sorptionswärme [kJ/g Salz]
100/0	0,19	2,02
99/1	0,28	2,07
95/5	0,39	2,92
90/10	0,52	4,40
85/15	0,54	4,83
80/20	0,57	5,27
70/30	0,61	5,85

Durch die erhöhte Substitution von Magnesiumsulfat durch Lithiumchlorid erhöhen sich deutlich die auf das Material sowie die auf die Salzmischung bezogenen Sorptionswärmen. Je höher der Chlorid-Anteil ist, desto größer sind die Wasseraufnahme und die dadurch bedingte Sorptionswärme. So verdoppelt sich der Wert von 2,02 kJ/g für das Magnesiumsulfat durch die Substitution von 10 ma.-% LiCl auf 4,40 kJ/g.

Um die Abhängigkeit der Sorptionswärmefreisetzung von der Sorptionstemperatur und der vorherrschenden Luftfeuchtigkeit bzw. des Wasserdampfpartialdruckes aufzuzeigen, wurde ein Kompositmaterial aus P5 und der Mischung 90/10 hergestellt und nach einer Entwässerung bei 130 °C die Sorptionswärme bzw. die Wasseraufnahme jeweils bei 30 °C, 40 °C und 50 °C bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten im Kalorimeter bestimmt. Da die Sorptionswärme unmittelbar mit der Wasseraufnahme korreliert, bezieht sich die Abbildung 5.17 auf die Wasseraufnahme bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken. In dieser Abbildung ist ein deutlicher Einfluss von relativer Luftfeuchtigkeit und Sorptionstemperatur (Wasserdampfpartialdruck) auf die Wasseraufnahme zu erkennen. So erhöht sich in hohem Maße die Wasseraufnahme bei geringeren Temperaturen und höheren Luftfeuchtigkeiten.

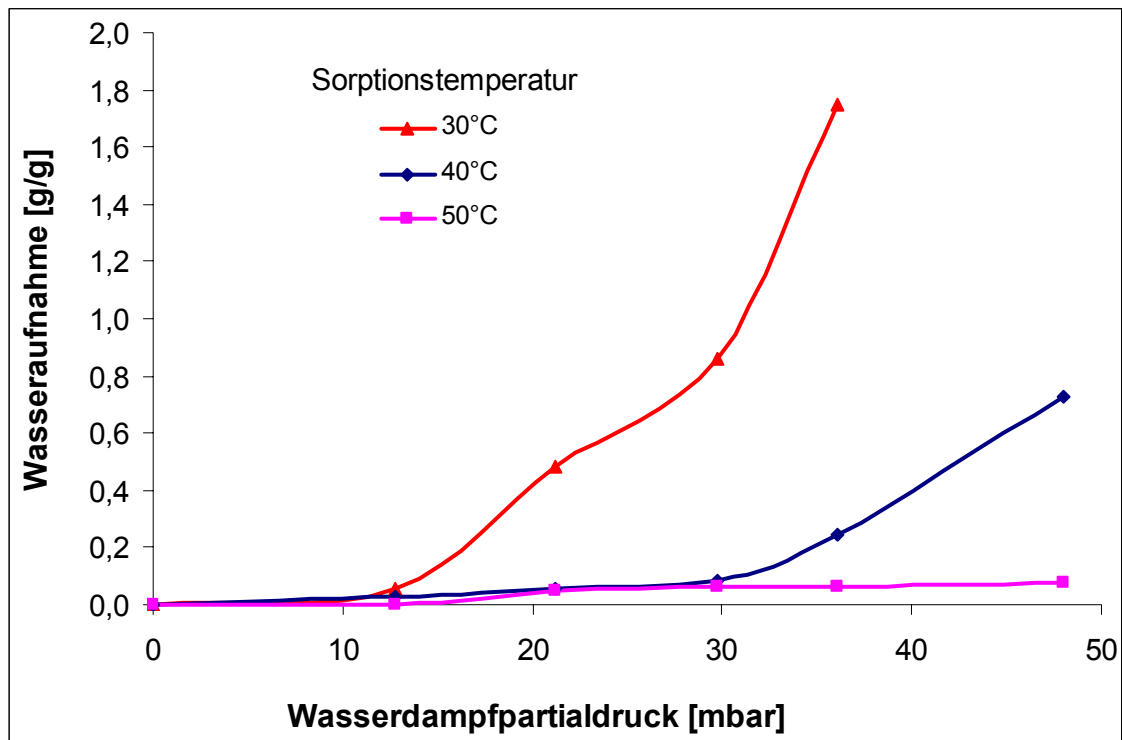


Abbildung 5.17: Sorptionsisothermen der Mischung 90/10 innerhalb des Trägers P5 bei verschiedenen Temperaturen

Der Verlust der Wärmespeicherfähigkeit bei höheren Sorptionstemperaturen und geringerem Wasserdampfpartialdruck lässt sich mit dem Phasendiagramm $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (siehe Abbildung 4.1) erklären, da das Magnesiumsulfat Hauptbestandteil dieser Mischung ist. Bei höheren Sorptionstemperaturen und geringerer Luftfeuchtigkeit werden nur noch Magnesiumsulfat-Hydrate mit niedrigerem Wassergehalt erreicht und dadurch sinkt die Wasseraufnahme. In der Tabelle 5.12 sind beispielhaft die bei einem Wasserdampfpartialdruck von 36,1 mbar bei verschiedenen Temperaturen und den entsprechenden relativen Luftfeuchtigkeiten vorherrschenden thermodynamisch stabilen Magnesiumsulfat-Hydratphasen aufgeführt.

Tabelle 5.12: Temperaturabhängige thermodynamisch stabile Magnesiumsulfat-Hydrate bei einem Wasserdampfpartialdruck von 36,1 mbar

Temperatur [°C]	Luftfeuchtigkeit [% r.F.]	Thermodynamisch stabile Hydratphase
30	85	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
40	49	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50	29,3	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Mit der bei 50 °C stabilen Phase ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ist ebenfalls zu erklären, dass bei dieser Temperatur nahezu keine Wasseraufnahme stattfinden kann und diese nur der niedrig deliqueszierenden Phase zuzuschreiben ist.

Diese erhöhte Wasseraufnahme durch die Vergrößerung des Anteils an niedrig deliqueszierendem Lithiumchlorid wird auch in der Abbildung 5.18 deutlich, in der die Sorptionsisothermen bei 30 °C für die unterschiedlichen Mischungszusammensetzungen des Systems MgSO_4 - LiCl dargestellt sind.

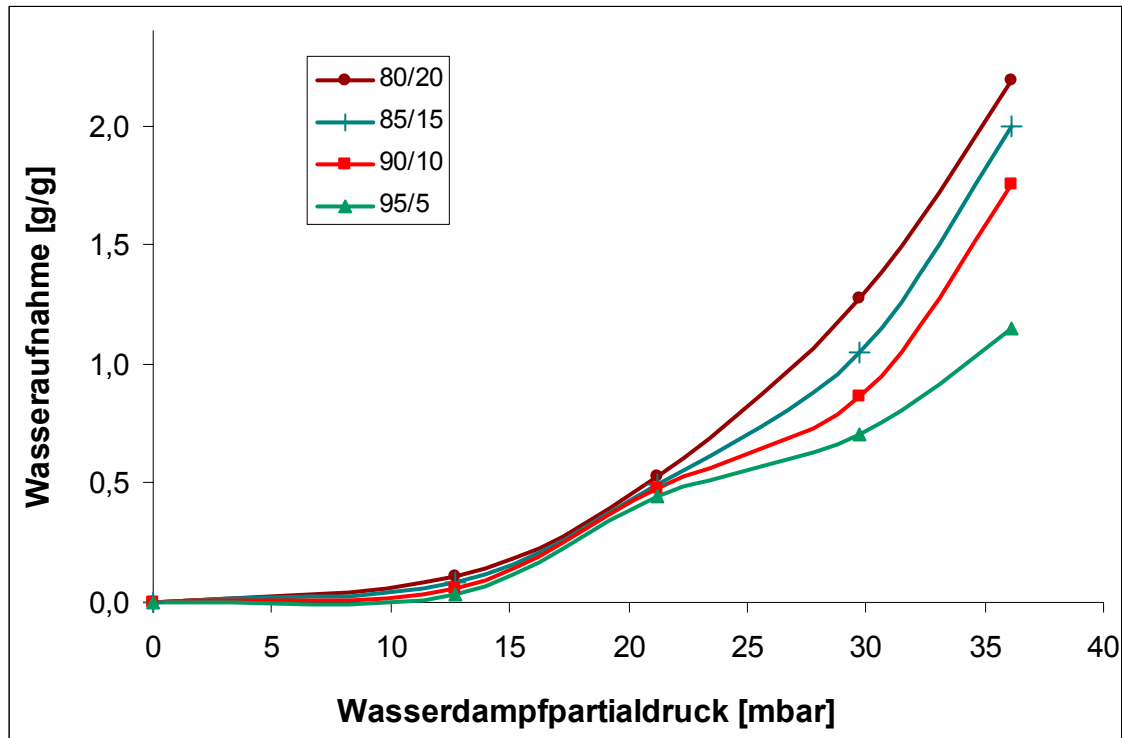


Abbildung 5.18: Sorptionsisothermen der unterschiedlichen Mischungen innerhalb des Trägers P5 bei 30 °C

Bei geringeren Luftfeuchten erhöht sich geringfügig die Wasseraufnahme bei Mischungen mit größerem Chloridanteil. Ab einem Wasserdampfpartialdruck von ca. 23 mbar, der bei 30 °C einer Luftfeuchtigkeit von ca. 60% r.F. entspricht, vergrößert sich dieser Einfluss. Bei den Mischungen mit 10 ma.-% LiCl und mehr verlaufen die Sorptionsisothermen ab diesem Punkt nahezu parallel. Dies deutet daraufhin, dass die erhöhte Wasseraufnahme einzig von der Menge des zugesetzten Chlorids und der daraus resultierenden Lösungsbildung abhängt. Bei der Mischung 95/5 überwiegt noch der Anteil der Wasseraufnahme, der auf die Hydratation des entwässerten Magnesiumsulfates zurückzuführen ist.

Weiterhin fanden Untersuchungen zu Salzmischungen, die sich nicht in einem Träger befunden haben, statt, um den Einfluss des Trägermaterials auszuschließen. Dafür wurden nur Mischungen mit geringem Chloridgehalt verwendet, da die sonst entstehenden Lösungen schlecht charakterisiert werden können. Die Ergebnisse der Messungen der Sorptionswärme sind in der Abbildung 5.19 im Vergleich zu den im Träger P5 befindlichen Salzmischungen zu sehen.

Bei diesem Vergleich ist deutlich festzustellen, dass innerhalb eines Porenraumes die Wärmemengen größer sind als die der ungeträgerten Salze (bulk). Dies ist mit der erhöhten Dispersität der Salze im Träger P5 zu begründen (siehe auch Kapitel 5.3 „Magnesiumsulfat in Trägermaterialien mit unterschiedlichen Porengrößen“), da zusätzliche Kondensationsplätze bzw. Speichermöglichkeiten entstehen. Der Einfluss weiterer Porengrößen auf das Sorptionsverhalten wird im folgenden Kapitel näher beschrieben.

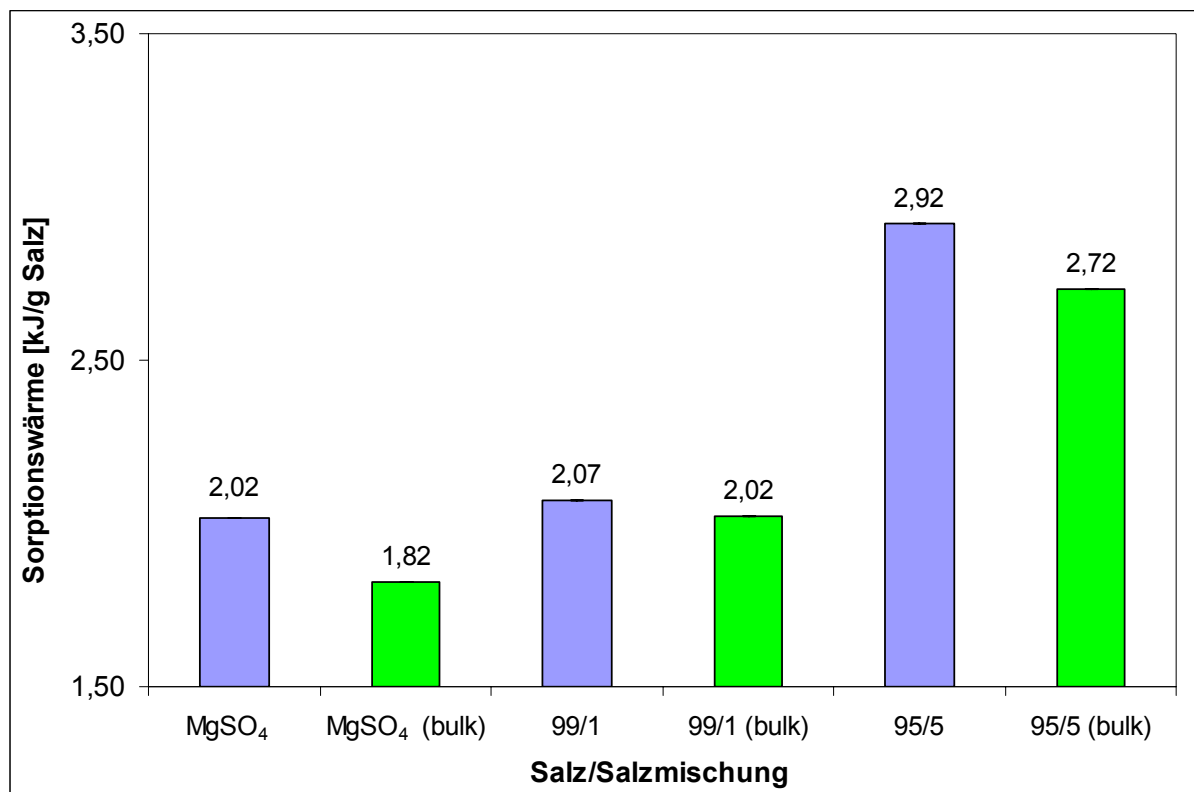


Abbildung 5.19: Sorptionswärmen von Mischungen in P5 im Vergleich zum ungeträgerten Salz nach Entwässerung bei 130 °C und Sorptionsbedingungen von 30 °C und 85% r.F.

Für die Identifizierung der nach der Entwässerung vorliegenden Phasen wurde eine Lösung, die zum Imprägnieren der offenporigen Träger hergestellt worden ist und 90 ma.-% MgSO_4 und 10 ma.-% LiCl enthielt, bei 130 °C entwässert und das Salzgemisch anschließend röntgendiffraktometrisch untersucht. Dabei konnte neben Magnesiumsulfat-Hydraten auch Lithiumsulfat als Phase identifiziert werden.

Die Abbildung 5.20 zeigt das Diffraktogramm mit den ermittelten Phasen $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF-Nr. 1-638), $\text{MgSO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ (PDF-Nr. 28-631) und Li_2SO_4 (PDF-Nr. 75-929).

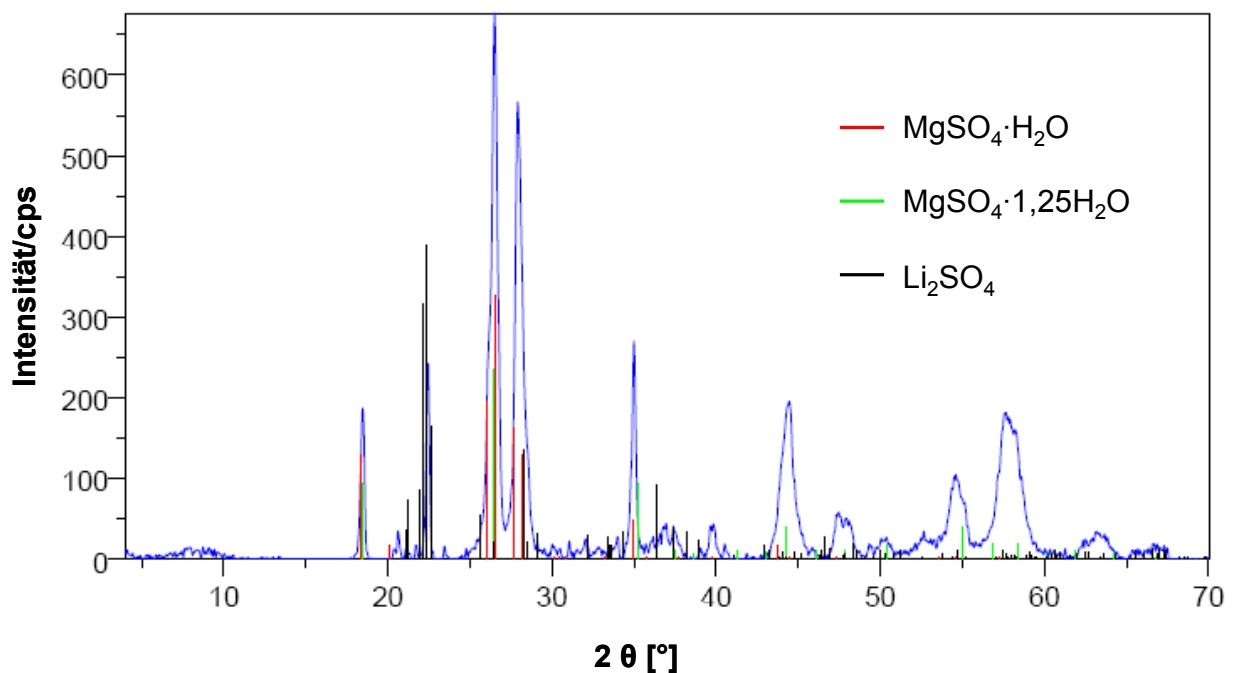


Abbildung 5.20: Röntgendiffraktogramm der bei 130 °C getrockneten Lösung mit 90 ma.-% MgSO_4 und 10 ma.-% LiCl

Aus der Bildung des Lithiumsulfates ist abzuleiten, dass aus dem System MgSO_4 - LiCl über die Lösung das reziproke Salzpaar Li_2SO_4 - MgCl_2 nach Gleichung (5.9) entstanden sein muss (doppelte Umsetzung).



Eine Magnesiumchloridphase konnte pulverdiffraktometrisch nicht direkt nachgewiesen werden, muss aber aufgrund der Bildung von Lithiumsulfat vorliegen. So verändert sich bei der Substitution von MgSO_4 durch LiCl das ternäre System MgSO_4 - LiCl - H_2O möglicherweise in ein Fünfstoffsystem MgSO_4 - Li_2SO_4 - LiCl - MgCl_2 - H_2O , wobei die gebildeten Mengen von Lithiumsulfat und Magnesiumchlorid abhängig vom Anteil an Lithiumchlorid bei der Lösungsherstellung sind. Ob Lithiumchlorid noch als verbleibende Phase vorliegt, konnte röntgendiffraktometrisch nicht nachgewiesen werden.

Dass sich bei Eintrocknung einer Lösung, die aus Magnesiumsulfat und Lithiumchlorid hergestellt worden ist, Lithiumsulfat befindet, wurde ebenfalls an der Universität Hamburg festgestellt. Bei Kristallisationsuntersuchungen von Lösungen mit unterschiedlichen Anteilen an Magnesiumsulfat und Lithiumchlorid konnte herausgefunden werden, dass bei Raumtemperatur als erste Phase immer $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auskristallisierte.

Diese Phase sowie die später auskristallisierenden Phasen Epsomit oder Hexahydrat konnten dabei mit Raman-Spektroskopie detektiert werden [84].

Ebenfalls an der Universität Hamburg wurden Untersuchungen zum Hydratationsverhalten bzw. zur Deliqueszenz von Magnesiumsulfat-Hydraten in Verbindung mit Lithiumchlorid durchgeführt. Das Verhältnis lag dabei bei 85 ma.-% Magnesiumsulfat und 15 ma.-% Lithiumchlorid. Als Hydrate wurden verschiedene Magnesiumsulfat-Hydrate jeweils mit Lithiumchlorid vermischt und bei den Luftfeuchten 85% r.F. und 90% r.F. hydratisiert. Bei der Phasenidentifikation nach erfolgter Hydratation bzw. Deliqueszenz konnte wiederum bei allen Untersuchungen $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Raman-Spektroskopie ermittelt werden [85].

Um nun die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Mischungen von Magnesiumsulfat mit Magnesiumchlorid mit denen von Magnesiumsulfat und Lithiumchlorid vergleichen und einordnen zu können, wurden ebenfalls Kompositmaterialien von P5 mit ausgewählten Mischungen von Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid hergestellt und charakterisiert. Die Ergebnisse der Materialien mit den Mischungen von 80 ma.-% MgSO_4 und 20 ma.-% MgCl_2 sowie 60 ma.-% MgSO_4 und 40 ma.-% MgCl_2 sind in Tabelle 5.13 bezogen auf das Kompositmaterial und das Salzgemisch dargestellt. Diese Sorptionswärmen liegen über denen, die im Kapitel 5.4 beschrieben worden sind, da sich dort die Sorptionswärmen auf die Masse des bei 40 °C getrockneten Materials bezogen und nicht auf die Masse des Materials, welches nach Entwässerung bei 130 °C vorliegt.

Tabelle 5.13: Sorptionswärmen von Salzmischungen MgSO_4 - MgCl_2 im Träger P5 bei 30 °C und 85% r.F.

Massenverhältnis $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$	Sorptionswärme [kJ/g Material]	Sorptionswärme [kJ/g Salz]
80/20	0,427	3,53
60/40	0,626	5,05

Wie in Kapitel 5.4.3 bereits ausführlich dargestellt wurde, ist durch Erhöhung des Anteils des niedrig deliqueszierenden Chlorides eine Erhöhung der Sorptionswärme festzustellen. In der Abbildung 5.21 sind die Werte des Systems MgSO_4 - MgCl_2 (grün) vergleichend zu den Mischungen von Magnesiumsulfat und Lithiumchlorid (blau) dargestellt.

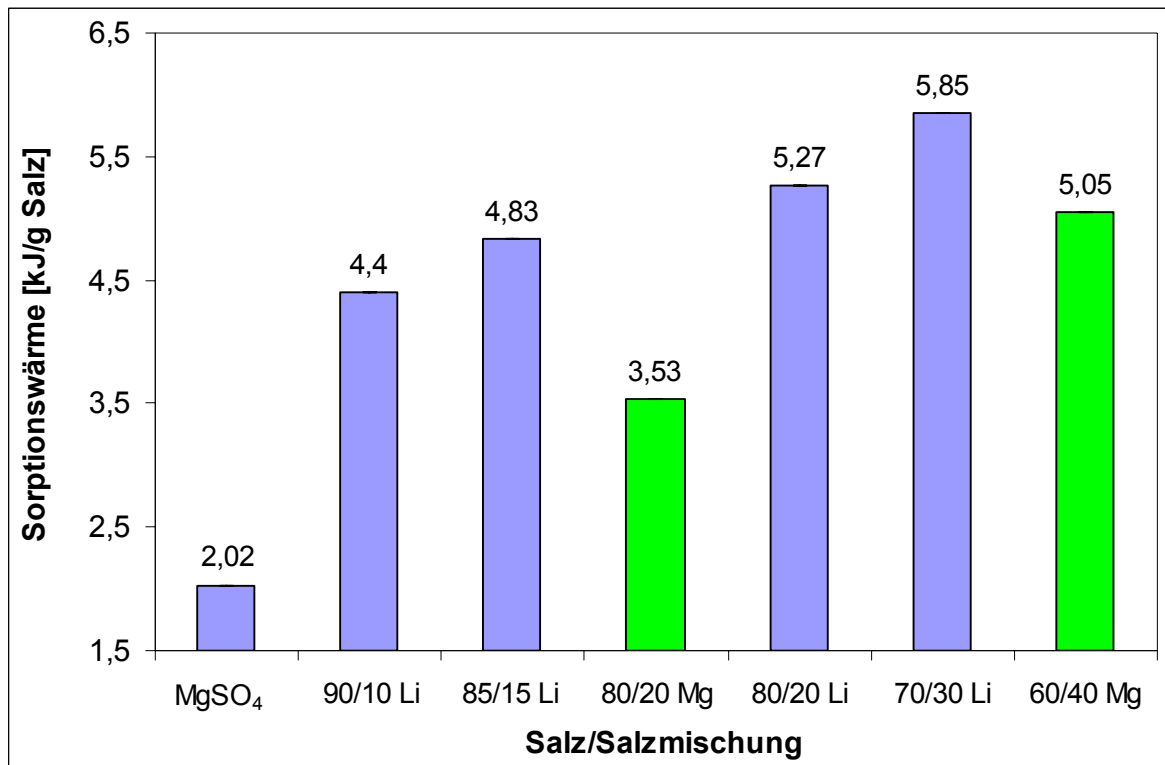


Abbildung 5.21: Vergleich der Sorptionswärmen von $\text{MgSO}_4/\text{LiCl}$ - und $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ -Mischungen im Träger P5 nach Entwässerung bei 130 °C und Sorptionsbedingungen von 30 °C und 85% r.F.

Die Substitution des Magnesiumsulfates durch Lithiumchlorid führt bei gleichen Massenanteilen zu höheren Sorptionswärmen als die Substitution durch Magnesiumchlorid. Nach Gleichung (5.9) entsteht aus 2 mol LiCl mit der molaren Masse von 42,394 g/mol 1 mol MgCl_2 ($M = 95,210$ g/mol). Das würde bedeuten, dass bei einer vollständigen Umsetzung von 2 mol Lithiumchlorid, die einer Masse von 84,788 g LiCl entsprechen, 95,210 g Magnesiumchlorid entstehen. Daraus ergibt sich ein Faktor von 1,12, um den die massenbezogene Substitution des Magnesiumchlorids, welches sich aus dem Lithiumchlorid gebildet hat, größer ist, als die des direkt eingesetzten und substituierten Magnesiumchlorids. Betrachtet man jetzt beispielsweise die Sorptionswärmen einer Substitution von 20 ma.-% Magnesiumsulfat durch Magnesiumchlorid und setzt ein lineares Verhalten von Substitutionsgrad und Sorptionswärme voraus, ergibt sich eine Sorptionswärme von 3,95 kJ/g ($3,53 \text{ kJ/g} \cdot 1,12$), die immer noch deutlich geringer ist, als die durch die Substitution von 20 ma.-% LiCl gemessene Wärme von 5,27 kJ/g.

Die Erhöhung der Sorptionswärme bei Substitution mit Lithiumchlorid gegenüber dem Austausch mit Magnesiumchlorid lässt sich aus diesem Grunde nur durch die zusätzliche Bildung des Lithiumsulfates beschreiben. Neben der Erhöhung der Sorptionswärme aufgrund der Hydratation von entwässertem Li_2SO_4 zu $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trägt eine mögliche Erniedrigung der Deliqueszenzfeuchte durch die Bildung des Vierstoffsystems zu dieser Erhöhung bei. Jedoch bildet sich ebenfalls das zur Hydrolyse neigende Magnesiumchlorid.

5.5.3 Einfluss der Porengröße auf die Sorptionswärme

Da bei den vorhergehenden Untersuchungen zum Sorptionsverhalten der Mischungen von MgSO_4 mit LiCl ein Unterschied zwischen ungeträgertem und geträgertem Salz festgestellt werden konnte, wurden auch in diesem Salzsystem ausgewählte Träger mit unterschiedlichen Porendurchmessern als Trägermaterial verwendet, um deren Einfluss festzustellen. Dieser Einfluss der Porengröße auf die Wasseraufnahme und damit einhergehend auf die Sorptionswärmefreisetzung konnte schon bei entwässerten Magnesiumsulfat-Hydraten nachgewiesen werden.

Es kamen neben dem bereits für die Charakterisierung des Mischungsverhältnisses verwendeten porösen Glases P5 die Träger CPI, BUW und das bimodale Glas, welches sich insbesondere positiv auf die Zyklenstabilität auswirken soll, zum Einsatz. Die in diesen offenporigen Trägermaterialien bestimmten Sorptionswärmen der Mischungen 90 ma.-% MgSO_4 und 10 ma.-% LiCl (blau) sowie 80 ma.-% MgSO_4 und 20 ma.-% LiCl (rot) sind in Abbildung 5.22 dargestellt.

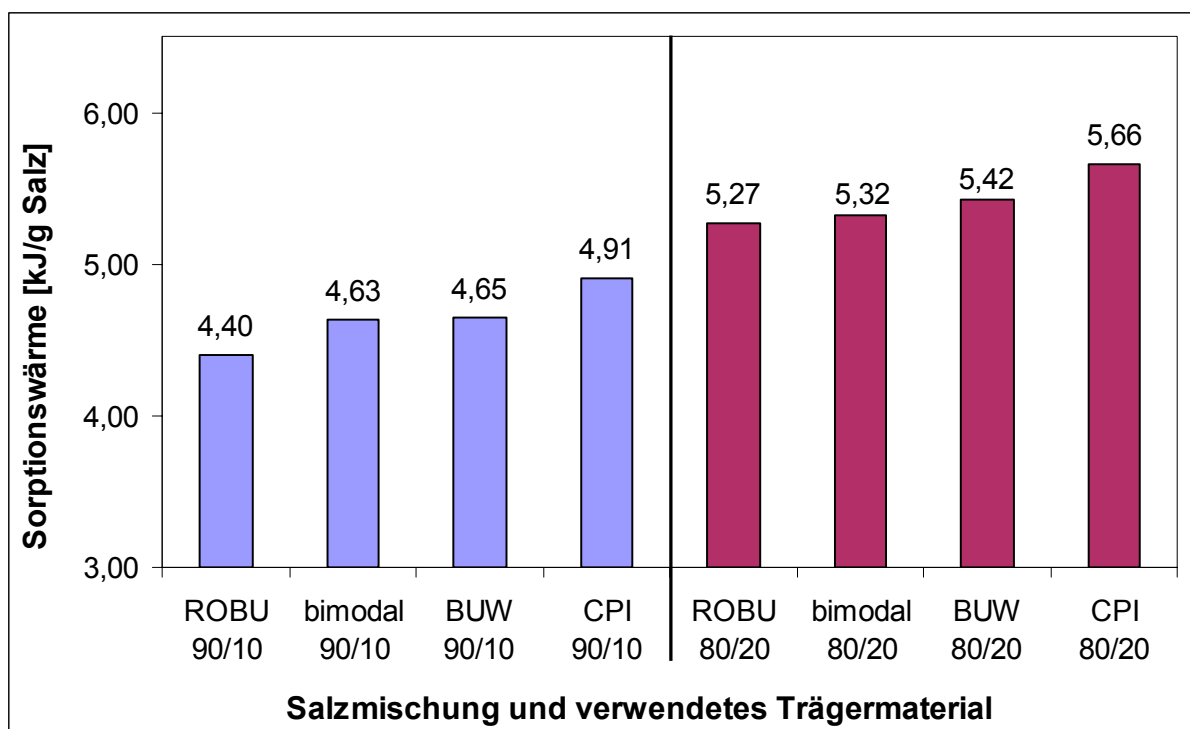


Abbildung 5.22: Vergleich von Sorptionswärmen zweier Mischungen von MgSO_4 mit LiCl in verschiedenen porösen Trägermaterialien (Entwässerungstemperatur 130 °C; Sorption 30 °C und 85% r.F.)

Es ist deutlich zu erkennen, dass generell alle Sorptionswärmen, die mit der Mischung 80/20 imprägniert worden sind, größer sind als die mit der Mischung 90/10. Die gemessenen Wärmen steigen bei beiden Mischungen mit kleiner werdendem Porendurchmesser an.

Die Sorptionswärmen der Salzhydratmischungen innerhalb des porösen Trägers CPI, welches den kleinsten bei diesen Untersuchungen verwendeten Porendurchmesser von 45 nm aufweist, liegt jeweils ca. 0,50 kJ/g über dem, mit dem höchsten verwendeten Durchmesser von 1,4 μm . Die Sorptionswärme innerhalb des bimodalen Glases liegt zwischen diesen beiden Werten. Dies ist mit den Porenradien von ca. 100 nm des nanoporösen Ausgangsglases zu begründen. Die Erhöhung der Sorptionswärme innerhalb kleiner Porenräume wurde bereits ausführlich im Kapitel 5.3 für das Magnesiumsulfat beschrieben und ist der größeren Adsorptionswärme der Trägermaterialien, der im Porenraum kleiner werdenden Deliqueszenzfeuchte sowie der Sekundärporosität der entwässerten Kristallite in der Pore und zwischen Kristallit und Porenwandung zuzuschreiben.

5.5.4 Untersuchungen zur Zyklenstabilität

Zur Untersuchung der Stabilität von Kompositmaterialien wurden zwei verschiedene Trägermaterialien mit einer Mischung aus 90 ma.-% Magnesiumsulfat und 10 ma.-% Lithiumchlorid getränkt und im Klimaschrank einem zyklischen De- und Sorptionsprogramm unterworfen. Diese Untersuchungen sollen aufzeigen, inwieweit durch diese zyklischen Prozesse, die mit Volumenänderungen bei Hydratation/Dehydratation oder Lösungsbildung/Kristallisation verbunden sind, diese Materialien ihre Eigenschaften verändern (siehe auch Kapitel 5.1).

Als erstes Trägermaterial wurde P5 mit dem Salzgemisch imprägniert und im Kalorimeter die Sorptionswärme sechsmal in Folge bestimmt. Die Entwässerungen erfolgten jeweils bei 130 °C und die Messungen der Sorptionswärme bei 30 °C und 85 % r.F. ergaben Werte von 351 ± 5 J/g bezogen auf das Kompositmaterial. Eine sichtbare Veränderung des Materials erfolgte hierbei nicht.

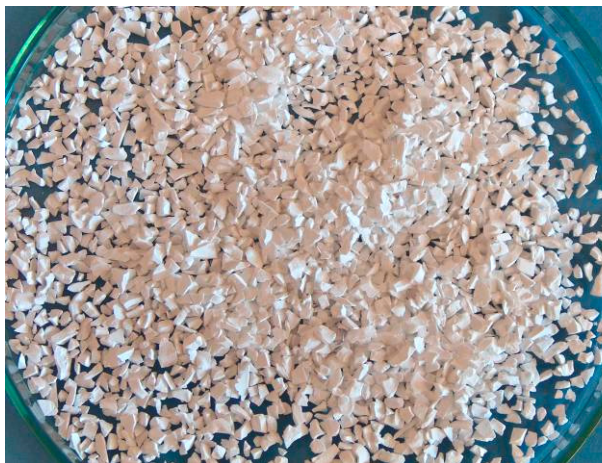
Im Anschluss daran wurde eine größere Menge dieses Kompositmaterials hergestellt. Dieses Material, welches 10,6 ma.-% der entwässerten Salzhydratmischung enthält, wurde mit 4 K/min auf 107 °C im Klimaschrank erwärmt, 2 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder mit 4 K/min auf 40 °C abgekühlt. Die Luftfeuchte lag dabei bei ca. 10%. Nach einer Haltezeit von 15 min bei der Sorptionstemperatur von 40 °C wurde die Luftfeuchte auf 85% erhöht und für 3 h gehalten. Die Sorptionstemperatur von 40 °C wurde ausgewählt, da bei höheren Temperaturen und gleichbleibenden Luftfeuchten mehr Wasser zur Sorption zur Verfügung steht und eine Wasseraufnahme somit schneller stattfinden kann.

Insgesamt sind 75 Zyklen realisiert worden, wobei das Material vor und nach diesen zyklischen Be- und Entwässerungen kalorimetrisch untersucht worden ist. Weiterhin wurden die Masseverluste des bewässerten Materials nach einer bestimmten Zyklenanzahl mittels TG bestimmt, um Aussagen über die zyklische Wasseraufnahme treffen zu können. Die Sorptionswärmen bezogen auf das Material und auf die Salzmischung sowie die Massenverluste nach der jeweiligen Zyklenzahl sind in der Tabelle 5.14 dargestellt.

Tabelle 5.14: Zyklusabhängige Massenverluste und Sorptionswärmen der Kompositmaterialien auf Basis des Trägers P5 mit einem durchschnittlichem Porendurchmesser von 1,4 µm

Zyklus	Masseverlust [%]	Sorptionswärme [kJ/g]
-	-	4,26 (salzbezogen) 0,47 (materialbezogen)
1	15,15	-
5	16,11	-
18	14,94	-
30	15,05	-
50	14,03	Beginnende Zersetzung
75	10,93	4,12 (salzbezogen) 0,42 (materialbezogen)

Ungefähr ab dem 50. Zyklus konnte eine visuelle Zerstörung des Materials festgestellt werden, die mit einer geringeren Wasseraufnahme (geringerer Masseverlust) einhergeht. Die Abbildung 5.23 zeigt das Kompositmaterial zu Beginn der zyklischen Belastung (a) und nach 75 Zyklen (b). Es ist ein deutlicher Zerfall des Granulates festzustellen, der von einer beginnenden Pulverisierung des Materials begleitet wird. Dieses Kompositmaterial weist eine geringe Zyklenstabilität auf, da neben den bestimmten Masseverlusten auch die gemessene Sorptionswärme abnimmt. Diese ist niedriger als zu Beginn der Zyklenuntersuchungen.



(a)



(b)

Abbildung 5.23: Speichermaterialien P5 mit Mischung 90/10 vor zyklischer Belastung (a) und nach 75 Zyklen (b)

Als weiteres Kompositmaterial wurde das bimodale Glas, welches auf der Kombination eines nanoporösen Ausgangsglases und eines bleioxidhaltigen Glaslotes beruht, mit der Salzmischung imprägniert und getestet. Dieses bimodale Glas sollte sich positiv auf die Zyklenstabilität auswirken (siehe auch Kapitel 5.1). Es besitzt jedoch aufgrund des hohen Bleioxidgehaltes eine große spezifische Dichte, die sich auf eine geringe materialbezogene Sorptionswärme auswirkt. Die Abbildung 5.24 zeigt eine ESEM-Aufnahme des imprägnierten und bei 40 °C über drei Tage getrockneten bimodalen Glases, wobei deutlich zu erkennen ist, dass sich das Salz in einer größeren Pore des Materials befindet. Der durchschnittliche Porendurchmesser dieser größeren Poren beträgt nach Messungen mit Quecksilberporosimetrie durchschnittlich 8 μm .

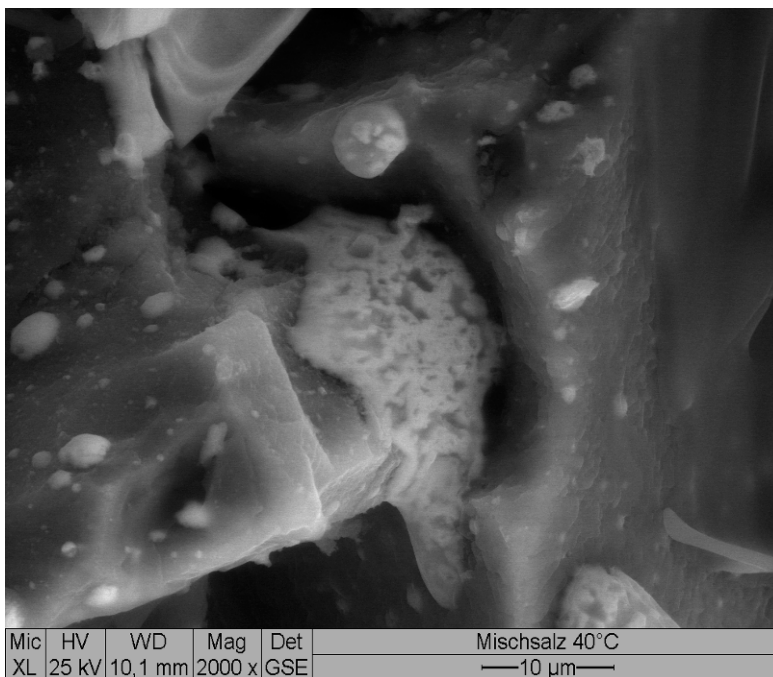


Abbildung 5.24: ESEM-Aufnahmen von bimodalem Glas, getränkt mit der Mischung 90/10 (getrocknet bei 40 °C)

Das so hergestellte Kompositmaterial mit 2,1 ma.-% entwässertem Salzgemisch wurde analog zu dem Kompositmaterial auf Basis von P5 im Klimaschrank zyklisch be- und entwässert. Zu Beginn und nach den Zyklen wurde die Sorptionswärme des Materials sowie nach ausgewählten Zyklenanzahlen die Wasseraufnahme mittels Thermogravimetrie bestimmt. Diese Ergebnisse, die in Tabelle 5.15 zusammengefasst sind, zeigen deutlich, dass mit steigender Zyklenzahl die Wasseraufnahme des Materials abnimmt. Dieser Verlust der Wasseraufnahme geht mit der deutlichen Verringerung der Sorptionswärme des Kompositmaterials einher, die nahezu halbiert wird. Es ist festzustellen, dass die salzbezogene Sorptionswärme in einem geringeren Maße abnimmt, als die materialbezogene, so dass eine Veränderung des Kompositmaterials aufgetreten sein muss.

Tabelle 5.15: Zyklusabhängige Massenverluste und Sorptionswärmen der Kompositmaterialien auf Basis des bimodalen Trägermaterials mit Porengrößenmaxima bei 100 nm und 8 μm

Zyklus	Masseverlust [%]	Sorptionswärme [kJ/g]
-		4,63 (salzbezogen) 0,18 (materialbezogen)
5	4,33	
15	2,73	
30	2,74	
50	2,10	
80	1,61	
100		2,71 (salzbezogen) 0,08 (materialbezogen)

Dass der drastische Verlust der Speicherkapazität nicht auf einer Materialzerstörung wie im Falle des Kompositmaterials mit dem Träger P5 beruht, zeigt die Abbildung 5.25 anhand der beibehaltenen Form des Materials. In Abbildung (a) ist das Material zu Beginn der Zyklusuntersuchungen und in Abbildung (b) nach 100 Zyklen zu sehen. Es konnte dabei kein visueller Unterschied dieser Kompositmaterialien nach zyklischer Belastung festgestellt werden.



(a)



(b)

Abbildung 5.25: Speichermaterialien bimodal mit Mischung 90/10 vor zyklischer Belastung (a) und nach 100 Zyklen (b)

Da eine Veränderung des Kompositmaterials nach der zyklischen Behandlung festgestellt worden ist, wurde ein Teil des Kompositmaterials aufgemahlen und röntgendiffraktometrisch untersucht. Abbildung 5.26 zeigt das erhaltene Diffraktogramm mit den Phasen Bleisulfat (PDF-Nr. 36-1461) und Hexahydrat (PDF-Nr. 72-1068).

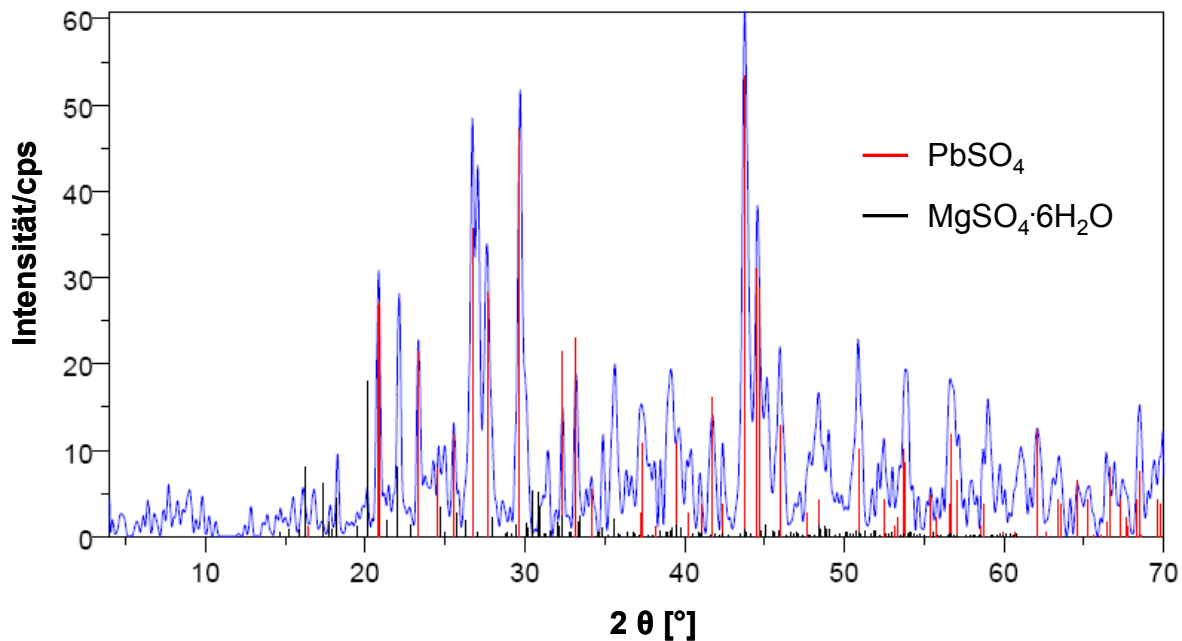


Abbildung 5.26: Röntgendiffraktogramm des aufgemahlenen bimodalen Glases mit der Mischung 90/10 nach 100 Zyklen

Somit ist der Verlust der Wärmespeicherfähigkeit dieses Materials in der Reaktion eines Teiles des Magnesiumsulfates, welches sich im Träger befand, mit dem Bleioxid des Glaslotes, welches zur Verklebung des nanoporösen Glases verwendet worden ist, begründet. Das hergestellte bimodale Glas eignet sich aufgrund dieser Reaktion nicht als Trägermaterial für Sulfate. Es wies jedoch keinen sichtbaren Festigkeitsverlust auf, woraus man schließen kann, dass dieses bimodale Porenmodell zur Einbringung für einen Aktivstoff als geeignet anzusehen ist, jedoch auf Basis anderer Materialien für die Herstellung einer bimodalen Matrix.

5.5.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Substitution von Magnesiumsulfat mit Lithiumchlorid zeigten, dass nicht das zu erwartende ternäre System $\text{MgSO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ sondern durch Bildung des reziproken Salzpaars das Fünfstoffsystem $\text{MgSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei Trocknung der Lösung entstand, wobei der Nachweis von verbleibendem LiCl aufgrund der schlechten Detektierbarkeit mittels XRD nicht erbracht werden konnte. Eine vollständige Umsetzung des Magnesiumsulfates zu Lithiumsulfat kann dabei angesichts der verwendeten Ausgangsverhältnisse zwischen Sulfat und Chlorid ausgeschlossen werden.

Auch bei diesem Salzsystem erhöhte sich die freigesetzte Wärme durch erhöhte Chlorid-Anteile und damit einhergehend die Wasseraufnahme. Die Substitution von 1 ma.-% MgSO_4 durch LiCl ergab beispielsweise eine Sorptionswärme von 2,07 kJ/g innerhalb des offenporigen Trägermaterials P5 währenddessen 5,85 kJ/g für die Mischung mit 30 ma.-% LiCl bei einer Entwässerungstemperatur von 130 °C und Sorptionsbedingungen von 30°C und 85% r.F gemessen werden konnte. Insgesamt ist festzustellen, dass die Wärmen der Mischungen mit Lithiumchlorid größer waren als die, die mit annähernd gleichen Stoffmengenanteilen an Magnesiumchlorid direkt hergestellt worden sind. Dies liegt höchstwahrscheinlich an der Bildung des Lithiumsulfates, welches die Wasseraufnahme und die Deliqueszenz der Mischung erhöht.

Bei der Bestimmung der Sorptionsisothermen konnte ein deutlicher Einfluss der Temperatur und der vorherrschenden Luftfeuchtigkeit auf die Sorption festgestellt werden. So sinkt die Wärmespeicherfähigkeit der Salzmischung bei höheren Temperaturen und niedrigeren Luftfeuchten aufgrund der Bildung von Magnesiumsulfat-Hydraten mit geringerem Wassergehalt.

Erneut konnte ein Einfluss des offenporigen Trägermaterials festgestellt werden, der sich schon allein in dem Unterschied der Sorptionswärme zwischen ungeträgertem Salz und in P5 aufgrund erhöhter Dispersität bemerkbar machte. Weiterhin stieg die salzspezifische Sorptionswärme, wie auch schon im Falle von Magnesiumsulfat dargestellt, mit kleiner werdendem Porenradius an. So erhöhte sich die Sorptionswärme der Mischung 90/10 von 4,40 kJ/g innerhalb des Porenraumes von P5 auf 4,91 kJ/g innerhalb des offenporigen Trägers CPI. Dies ist wie im Falle des Magnesiumsulfates mit der zusätzlichen Adsorption am Trägermaterial und der Sekundärporosität zwischen Kristall und Porenwandung bzw. in Rissen eines entwässerten Kristalls begründet.

Die Untersuchungen zur Stabilität an ausgewählten Kompositmaterialien während zyklischer Be- und Entwässerung zeigten, dass das Trägermaterial P5 mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 1,4 µm nach ca. 50 Zyklen die Festigkeit verlor. Das bimodale Glas, hielt visuell 100 Zyklen stand, jedoch reagierte das Magnesiumsulfat innerhalb des Porenraumes mit dem Bleioxid aus der Matrix des Glases zu Bleisulfat und dadurch fand eine kontinuierliche Abnahme der Wasseraufnahme statt. Aufgrund der mechanischen Stabilität ist es jedoch denkbar, dieses bimodale Porenmodell auf andere chemisch resistenter Materialien zu übertragen und deren Eignung als Trägermaterial zu überprüfen.

5.6 Kompositmaterialien mit Mischungen von ZnSO_4 mit MgCl_2 und LiCl

5.6.1 Vorbemerkungen

Das Zinksulfat-Heptahydrat wurde ausgewählt, um den Einfluss eines weiteren Sulfates mit hoher Deliqueszenzfeuchte auf die Wärmespeicherefähigkeit von Salzhydratmischungen zu untersuchen, da es bei anwendungsrelevanten 100 °C an Luft 6 mol Wasser abgibt [86]. Dieser Peak der Wasserabspaltung bei einer Aufheizrate von 10 K/min ist in Abbildung 5.27 deutlich zu erkennen.

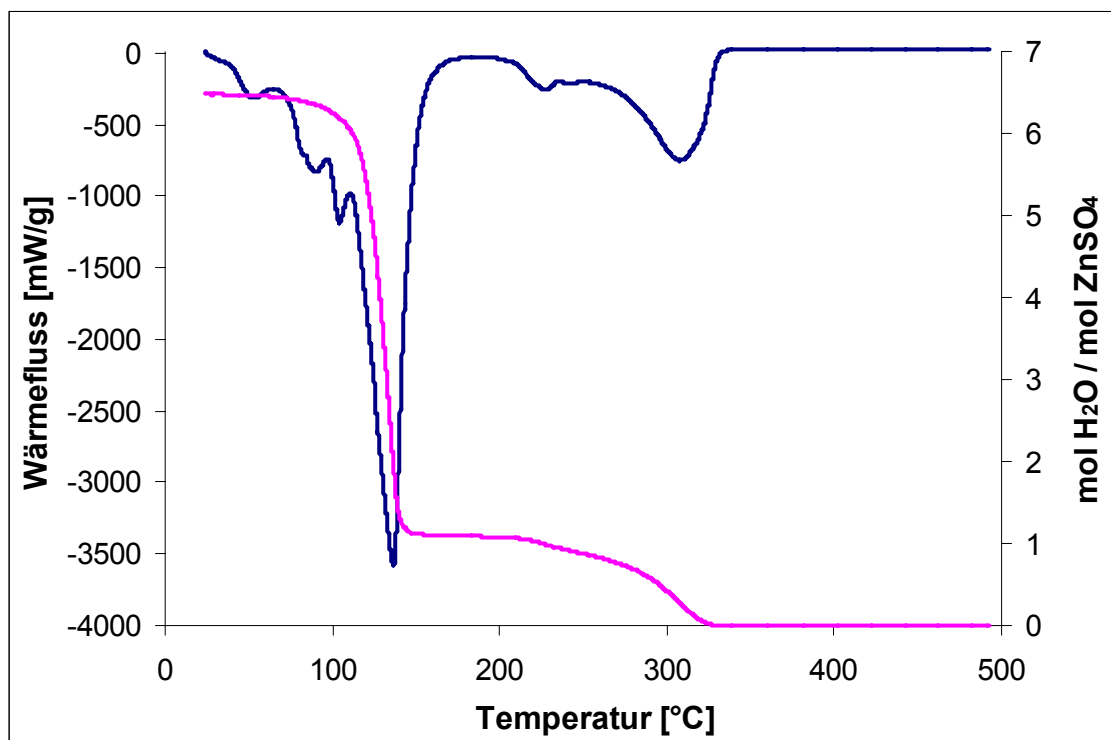


Abbildung 5.27: DSC/TG-Aufnahme der Entwässerung von Zinksulfat-Hydrat

Die temperaturbedingten Masseverluste der Hydrate des Zinksulfates stehen in Übereinstimmung mit Literaturwerten [87] und zeigen, dass als Ausgangsstoff der Entwässerungsuntersuchungen $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$, was einer Mischung aus Hepta- und Hexahydrat entspricht, vorlag. Der Masseverlust, der auf die oben beschriebene Abgabe von 6 mol Wasser folgt, ist der vollständigen Entwässerung des Zinksulfates zuzuordnen und ist mit der weiteren Abgabe von 1 mol Wasser verbunden.

Thermodynamische Untersuchungen von Grønvold et al. zeigen, dass $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ inkongruent bei ca. 38 °C schmilzt und sich daraus $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und eine wässrige Lösung bildet. Bei einer Temperatur von ca. 60 °C verliert das Hexahydrat 5 mol Wasser und es liegt $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einer gesättigten Lösung vor [88]. Diese von der Temperatur beeinflussten Effekte sind in der Wärmeflusskurve ebenfalls zu erkennen.

Das Zinksulfat kann neben den Hydraten $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Zinkvitriol, Goslarit), Hexahydrat (Bianchit), $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Boyleit) und Monohydrat (Gunningit) auch wasserfrei (Zinkosit) als natürliches Mineral auf der Erde vorkommen [54, 89]. Als weitere mögliche Hydratphasen werden noch $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper zwischen 40 und 50 °C, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches durch Entwässern des Heptahydrates bei 50 °C entstehen soll, genannt [86]. Die kristallinen Hydratphasen des Zinksulfates haben den gleichen Strukturtypus wie die des Magnesiumsulfates [89]. So hat beispielsweise $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ die gleiche Struktur wie Starkeyit ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Gunningit ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wie Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Die Wasseraktivität einer gesättigten ZnSO_4 -Lösung beträgt 0,885 bei 25 °C, was einer Deliqueszenzfeuchte von 89 % r.F. für $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entspricht [90].

Das Zinksulfat wurde analog zu den Untersuchungen mit Magnesiumsulfat als reines Salz und in Mischungen mit MgCl_2 sowie LiCl hinsichtlich der Wärmespeichereigenschaften untersucht. Durch diese Substitution des Sulfates durch Chloride kann sich wie bei den Untersuchungen zu den Mischungen mit Magnesiumsulfat eine Lösung durch die niedrig deliqueszierenden Salze ausbilden, in denen sich das Zinksulfat partiell löst. Die endotherme Lösungswärme des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Wasser beträgt 28,1 kJ/mol bzw. 98 J/g bei einer Konzentration in der Lösung von 3,573 mol/kg [88].

5.6.2 Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Wärmespeicherkapazität von Zinksulfat-Hydraten sowie dessen Mischungen mit MgCl_2 (siehe Tabelle 5.16) wurden in P5 wiederum bei einer Entwässerungstemperatur von 130 °C und einer Sorption bei 30 °C und 85% r.F. durchgeführt.

Tabelle 5.16: Wärmespeichervermögen von Salzmischungen ZnSO_4 - MgCl_2 im Träger P5

Massenverhältnis $\text{ZnSO}_4/\text{MgCl}_2$	Salzgehalt (wasserfrei) [ma.-%]	Sorptionswärme [kJ/g Material]	Sorptionswärme [kJ/g Salz]
100/0	8,5	0,228	1,76
95/5	7,9	0,282	2,93
90/10	9,1	0,393	3,57
80/20	7,7	0,334	3,60

Wie in Tabelle 5.16 deutlich zu erkennen ist, besitzt das Zinksulfat-Heptahydrat eine ähnliche Sorptionswärme bzw. Hydratationsenthalpie wie das Magnesiumsulfat. Bei reinem Zinksulfat im offenporigen Träger wird nach zweistündiger Dehydratation das Monohydrat erhalten. Im Gegensatz zur Hydratation von entwässertem Magnesiumsulfat wird beim Zinksulfat der Ausgangszustand des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wieder erreicht, da eine Wasseraufnahme von 0,67 g/g erfolgte, die in etwa einem Wassergehalt nach der Sorption von 7,7 mol Wasser entspricht. Der überstöchiometrische Wassergehalt ist mit der zusätzlichen Kondensation von Wasserdampf an der Oberfläche der Kristalle zu begründen. Es gibt demzufolge bei der Reaktion von Zinksulfat-Hydraten mit niedrigem Wassergehalt zu höheren Hydraten mit Wasserdampf keine kinetische Hemmung wie im Falle des Magnesiumsulfates.

Durch Substitution von Magnesiumchlorid, welches eine niedrigere Deliqueszenzfeuchte als das Zinksulfat besitzt, kann die Sorptionswärmefreisetzung wiederum deutlich gesteigert werden. Ebenfalls erhöht der Austausch von Zinksulfat durch Lithiumchlorid, wie in Tabelle 5.17 zu sehen ist, die massenbezogenen Sorptionswärmen.

Tabelle 5.17: Wärmespeichervermögen von Salzmischungen ZnSO_4 - LiCl im Träger P5

Massenverhältnis $\text{ZnSO}_4/\text{LiCl}$	Salzgehalt (wasserfrei) [ma.-%]	Sorptionswärme [kJ/g Material]	Sorptionswärme [kJ/g Salz]
100/0	8,5	0,228	1,76
95/5	10,8	0,351	2,82
90/10	11,0	0,418	3,80
80/20	11,8	0,477	4,04

Der Vergleich der salzbezogenen Sorptionswärmen zwischen den Mischungen $\text{ZnSO}_4/\text{MgCl}_2$ (durch Mg gekennzeichnet) und $\text{ZnSO}_4/\text{LiCl}$ (durch Li gekennzeichnet) ist in der Abbildung 5.28 dargestellt. Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass durch die massebezogene Substitution mit LiCl höhere Sorptionswärmen als durch die Substitution mit MgCl_2 erzielt werden können.

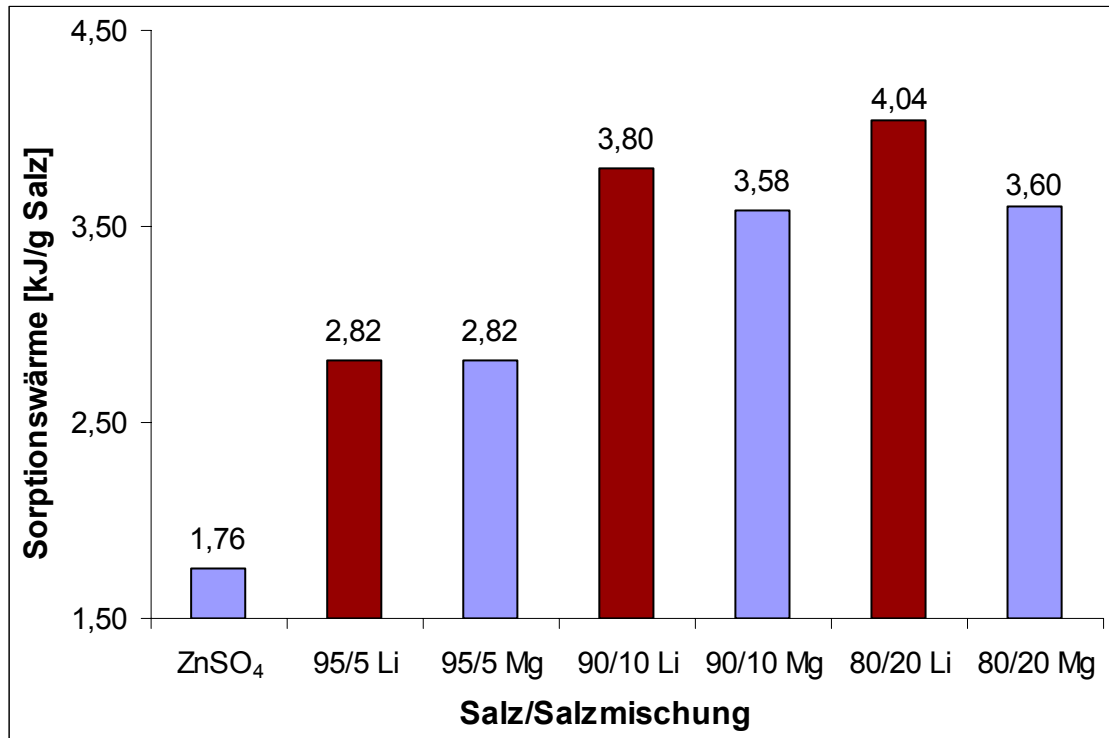


Abbildung 5.28: Vergleich der Sorptionswärmen von $\text{ZnSO}_4/\text{LiCl}$ - und $\text{ZnSO}_4/\text{MgCl}_2$ -Mischungen im Träger P5 bei einer Entwässerungstemperatur von 130 °C

Diese bezüglich des Zinksulfats erhöhten Sorptionswärmen sind einzig der Wasseraufnahme der niedrig deliqueszierenden Salze geschuldet, da das entwässerte Zinksulfat bei der Hydratation wieder den Ausgangszustand bzw. das bei diesen Bedingungen thermodynamisch stabile $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ erreicht. Die Deliqueszenzfeuchte des Lithiumchlorids (11% r.F.) ist geringer als die des Magnesiumchlorids (33% r.F.), so dass die Mischungen mit LiCl eine höhere Wasseraufnahme erzielen und damit eine größere Sorptionswärme realisiert werden kann. Da, wie bereits erwähnt, Zinksulfat im Gegensatz zum Magnesiumsulfat bei der Hydratation die Heptahydratstufe erreicht, sollten die Sorptionswärmen der Salzmischungen mit Magnesiumsulfat jedoch größere Werte erzielen, da bei diesen Reaktionen noch zusätzlich ein mol Wasser über die Lösungsbildung angelagert werden kann.

In Abbildung 5.29 sind die Sorptionswärmen (Messbedingung 30 °C/ 85% r.F.) der Mischungen von Zinksulfat (Zn) und Magnesiumsulfat (Mg) mit Lithiumchlorid bei einer Entwässerungstemperatur von 130 °C zusammengefasst.

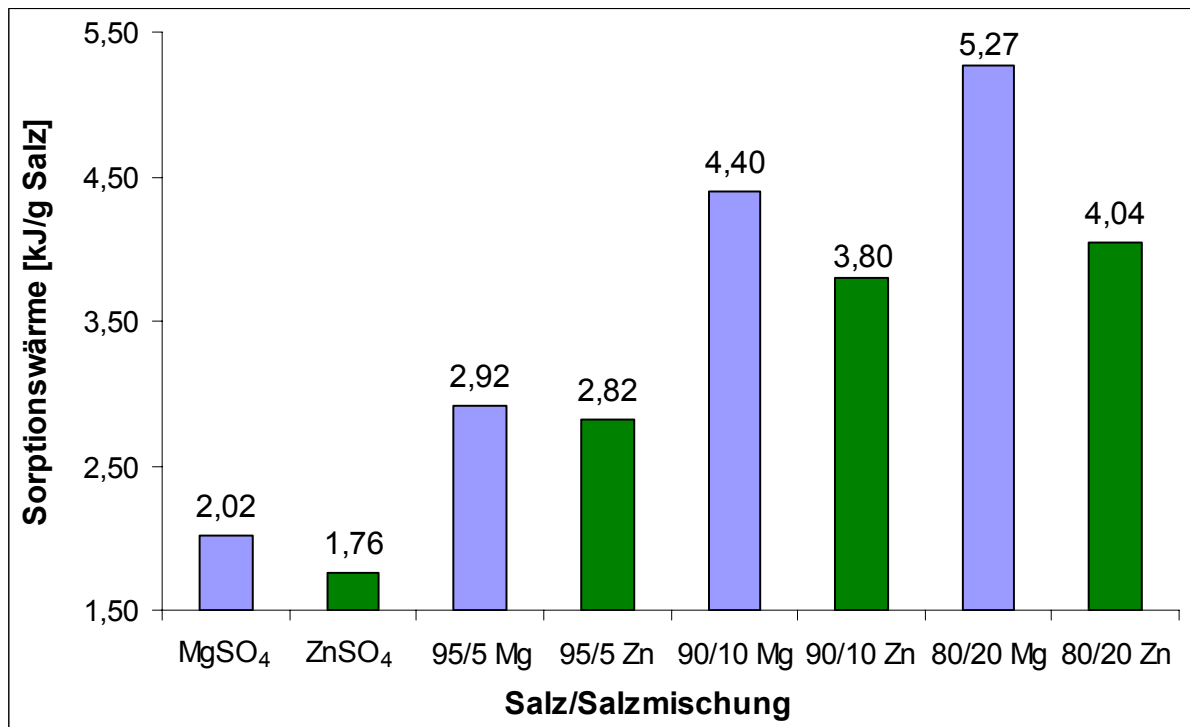


Abbildung 5.29: Vergleich der Sorptionswärmen von $\text{ZnSO}_4/\text{LiCl}$ - und $\text{MgSO}_4/\text{LiCl}$ -Mischungen im Träger P5 bei einer Entwässerungstemperatur von 130 °C

Diese Abbildung zeigt deutlich, dass die Sorptionswärmen von Magnesiumsulfat sowie der Mischungen mit Lithiumchlorid bei gleichen Substitutionsanteilen höher sind als die des Zinksulfates. Die geringere massenbezogene Sorptionswärme des Zinksulfates ist der höheren molaren Masse des Zinks (65,39 g/mol) gegenüber dem Magnesium (24,31 g/mol) geschuldet. Weiterhin ist die stattfindende Bildung des Epsomits bei der Sorption von entwässerten Mischungen mit Magnesiumsulfat als Grund für diese höheren Werte anzusehen.

Der Vorteil von Zinksulfat für den Einsatz als Aktivstoff zur Wärmespeicherung sollte jedoch in seiner geringen Entwässerungstemperatur liegen, wodurch eine Speicherung durch Verwendung einfacherer Solarkollektoren kostengünstiger werden könnte. Aus diesem Grunde wurden Untersuchungen zu Zinksulfat und ZnSO_4 - LiCl -Gemischen durchgeführt, bei denen die Entwässerung bei 90 °C realisiert worden ist. Die Sorptionsbedingungen lagen wiederum bei 30 °C und 85% r.F. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen (grüne Balken) sowie vergleichende Untersuchungen zu MgSO_4 - LiCl -Mischungen (blaue Balken) sind in Abbildung 5.30 dargestellt.

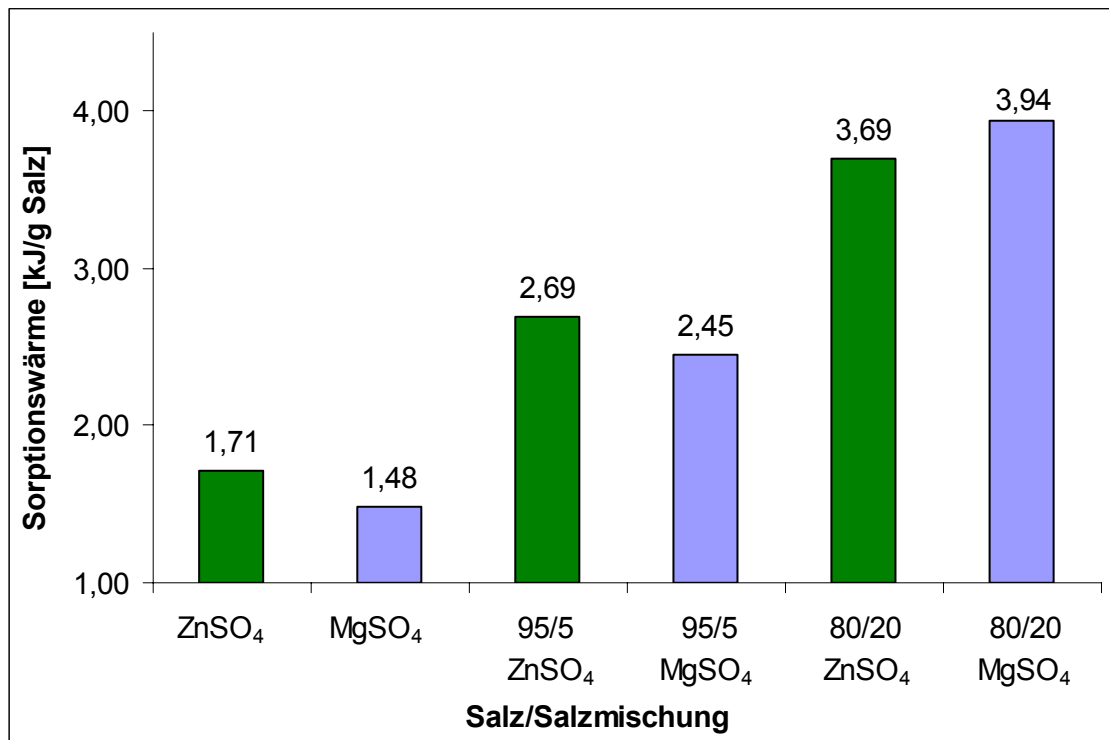


Abbildung 5.30: Ergebnisse der Sorptionswärmemessungen von $\text{ZnSO}_4/\text{LiCl}$ - und $\text{MgSO}_4/\text{LiCl}$ -Mischungen im Träger P5 bei einer Entwässerungstemperatur von 90 °C

Die Sorptions- oder Hydratationswärme des Zinksulfates liegt im Bereich derer, die bei 130 °C bestimmt worden ist. Dies ist mit dem Entwässerungsverhalten zu erklären, da bei beiden Temperaturen die gleiche Hydratstufe von $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegt. Bei der Entwässerung mit 90 °C liegt jedoch im Gegensatz zu 130 °C bei dem Magnesiumsulfat ein höherer Wassergehalt vor. Die Sorption beginnt in diesem Falle bei einem Hydrat mit summarisch 1,8 mol Wasser im Gegensatz zu 1,3 mol bei 130 °C. Daraus lässt sich auch die niedrigere Sorptionswärme von 1,48 kJ/g erklären, die deutlich geringer ist als bei 130 °C (2,02 kJ/g). Durch Substitution mit Lithiumchlorid steigen die Sorptionswärmen an, wobei der Einfluss des niedrig deliqueszierenden Salzes bei den Mischungen 95/5 noch nicht so stark ausgeprägt ist, so dass die Sorptionswärme der Zinksulfatmischung über der des Magnesiumsulfates liegt. Dieser Einfluss nimmt jedoch mit steigender Substitution zu und bei einem Mischungsverhältnis von 80/20 liegt die Sorptionswärme der Mischung mit Magnesiumsulfat über der mit Zinksulfat. Dies ist bedingt durch die bereits erwähnte höhere molare Masse des Zinksulfates, da die Substitution auf die Masse bezogen ist und somit die Zinksulfatmischungen einen niedrigeren stöchiometrischen Anteil an Lithiumchlorid besitzen.

5.6.3 Zusammenfassung

Die Verwendung von Zinksulfat und dessen Mischungen mit niedrig deliqueszierenden Salzen erscheinen ebenfalls aussichtsreich als Aktivstoffe für die Wärmespeicherung. Bei Entwässerungstemperaturen von $130\text{ }^\circ\text{C}$ erzielen die Mischungen mit Lithiumchlorid etwas geringere massenbezogene Energiespeicherdichten, die auf die höhere molare Masse des Zn^{2+} -Kations zurückzuführen sind, als die Mischungen mit Magnesiumsulfat. Bei der Hydratation des Zinksulfates ist im Gegensatz zu der Hydratation des Magnesiumsulfates bei 85% r.F. keine kinetische Hemmung zu verzeichnen und das thermodynamisch stabile Heptahydrat wird gebildet. Aus diesem Grunde ist der höhere Wärmebeitrag der Salzmischungen einzig auf die Wasseraufnahme der niedrig deliqueszierenden Chloride zurückzuführen. So sind die Sorptionswärmen der Mischungen mit Lithiumchlorid wie auch im Falle des Magnesiumsulfates aufgrund der höheren Wasseraufnahme größer als die der Mischungen mit Magnesiumchlorid.

Bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich das Bild, denn da liegen die Sorptionswärmen von Zinksulfat und dessen Mischungen bis zu einem Verhältnis von 80/20 über denen des Magnesiumsulfates. Dies liegt an dem niedrigeren Wassergehalt des Zinksulfates, welcher bei einer Entwässerungstemperatur von $90\text{ }^\circ\text{C}$ vorliegt. Durch den steigenden Einfluss des Lithiumchlorides und dessen Wasseraufnahme erhöhen sich die Sorptionswärmen der Mischungen. Bei einer massenbezogenen Substitution ab einem Mischungsverhältnis 80/20 erzielen die Mischungen mit Magnesiumsulfat höhere Sorptionswärmen als die mit Zinksulfat, da diese einen höheren Chlorid-Anteil aufweisen. Die Untersuchungen mit Zinksulfat und dessen Mischungen zeigen, dass im niedrigeren Entwässerungsbereich größere Sorptionswärmen als beim Magnesiumsulfat erzielt werden können, wobei jedoch im Falle einer Anwendung als Aktivstoff zur Wärmespeicherung auf eine mögliche Schwermetallbelastung hingewiesen werden muss.

5.7 Weitere untersuchte Salze und Salzmischungen

Weitere Versuche das MgSO_4 mit einem Salz auszutauschen, das eine niedrigere Deliqueszenzfeuchte als Lithiumchlorid besitzt, wurden mit Cäsiumfluorid durchgeführt. Die Substitution von 10 ma.-% CsF , das bei 30 °C eine Deliqueszenzfeuchte von 3% r.F. [78] besitzt, erzielte jedoch deutlich geringere Sorptionswärmen im offenporigen Trägermaterial P5 (2,50 kJ/g) als die Substitution von MgSO_4 mit 10 ma.-% LiCl (4,40 kJ/g). Dass dies an einer geringeren Wasseraufnahme des Cäsiumfluorides gegenüber dem Lithiumchlorid liegt, konnte durch Untersuchungen an den reinen Salzen festgestellt werden. Dabei wurde der poröse Träger P5 mit CsF und LiCl sowie mit einer Mischung aus 70 ma.-% MgSO_4 und 30 ma.-% LiCl getränkt und die Sorptionswärmen der Materialien bestimmt. Aufgrund des hohen erwarteten Wasseraufnahmevermögens der beiden Salze mit niedriger DRH wurde die Sorption bei 30 °C und 40% r.F. durchgeführt, um ein Herauslaufen von Salzlösung aus dem offenporigen Trägermaterial zu verhindern. In der Tabelle 5.18 sind die Salzgehalte der gemessenen Materialien sowie die Wasseraufnahme der Salze und die auf das Salz bezogene Sorptionswärme zusammengefasst. Die Bestimmung der Wasseraufnahme erfolgte, wie bereits beschrieben, durch die Differenz der Masse nach der Sorption und der bei 130 °C mittels TG bestimmten Ausgangsmasse der Sorption.

Tabelle 5.18: Sorptionswärmen der Salze bei 30 °C und 40% r.F. im Träger P5

Salz/Salzmischung	Salzgehalt (wasserfrei) [ma.-%]	Wasseraufnahme [g/g Salz]	Sorptionswärme [kJ/g Salz]
CsF	11,8	0,341	0,87
70% MgSO_4 / 30% LiCl	9,7	0,437	1,05
LiCl	7,8	2,852	6,53

Die Ergebnisse zeigen, dass LiCl trotz einer höheren Deliqueszenzfeuchte deutlich mehr Wasser aufnimmt als das Cäsiumfluorid und dadurch eine höhere Sorptionswärme freigesetzt wird. Die um den Faktor 8,3 erhöhte Wasseraufnahme von LiCl gegenüber CsF korreliert mit den Ergebnissen von Punwani et. al. [91], die bei 40 °C eine 7,8-fache Wasseraufnahme feststellten.

Daraus kann man ableiten, dass eine niedrigere Deliqueszenzfeuchte nicht unbedingt zu einer höheren Wasseraufnahme und damit zu einer größeren Sorptionswärme führt. Die Wasseraufnahme ist durch die Wasseraktivitäten oder Gleichgewichtsfeuchten der nicht gesättigten Lösungen (siehe Gleichung (3.2)) gegeben. Da keine Linearität zwischen Wasseraufnahme und Veränderung der Luftfeuchtigkeit über der Lösung (Wasserdampfpartialdruck) bzw. der Deliqueszenzfeuchte vorliegt, ist davon auszugehen, dass diese Lösungen keine idealen Lösungen darstellen und damit das Raoult'sche Gesetz keine Gültigkeit besitzt.

Aus diesen Ergebnissen ist ebenfalls abzuleiten, dass Lithiumchlorid sehr gute Eigenschaften als Aktivstoff zur Wärmespeicherung besitzt und aus diesem Grund schon hinsichtlich der Eignung als Material zur Wärmespeicherung oder „Kälteerzeugung“ charakterisiert und eingesetzt worden ist [29, 92].

Diese Eignung gilt jedoch nur im unteren Feuchtebereich, da die starke Lösungsbildung bei höheren Wasserdampfpartialdrücken zu einem Herauslaufen der Salzlösung aus dem offenporigen Trägermaterial führt und dies nachteilig für die zyklische Anwendung zur Wärmespeicherung ist.

Weiterhin sollte das Salzsystem Zinksulfat in Verbindung mit Zinkchlorid, welches bei 25 °C eine sehr niedrige Deliqueszenzfeuchte von kleiner als 6,9% r.F. besitzt [93, 94], hinsichtlich der Wärmespeichereigenschaften untersucht werden. Dieses Salzsystem sollte, wie auch bei den Magnesiumsalzen ($\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$), den Vorteil eines gemeinsamen Zn^{2+} -Kations sowie den großen Unterschied der Deliqueszenzfeuchten von Sulfat und Chlorid besitzen. Jedoch konnte das Herstellen von Lösungen und das anschließende Tränken der offenporigen Trägermaterialien nicht durchgeführt werden, da bereits bei der Lösungsherstellung Niederschläge auftraten. Diese Niederschläge, die durch hydrolytische Reaktionen entstehen und sich aus Zinkhydroxochlorid oder Zinkoxychlorid zusammensetzen [95], erweisen sich als nachteilig für die Herstellung von Wärmespeichermaterialien. Neben dem direkten Verlust an Aktivstoff durch die Hydrolyse beim Lösen des Salzes ist eine weitere Freisetzung von Chlorwasserstoff (HCl) bei zyklischer Be- und Entladung mit dem Reaktionsmittel Wasserdampf nicht ausgeschlossen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Reversible Hydratations- und Sorptionsvorgänge können einen geeigneten Weg zur Speicherung vorhandener Niedertemperaturwärme wie beispielsweise Solarenergie darstellen. Dabei müssen jedoch bestimmte Faktoren wie Wasseraufnahmefähigkeit, hydrothermale Stabilität, Sorptionswärme oder zyklische Stabilität der Salzhydrate oder Salzmischungen optimiert werden. Die ersten Untersuchungen hinsichtlich der Wärmespeicherfähigkeit wurden mit Magnesiumsulfat-Hydraten aufgrund der hohen Desorptionswärme des $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Dabei kann festgestellt werden, dass das bei 130°C entwässerte $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seinen Ausgangszustand bzw. das thermodynamisch stabile Endprodukt während der Reaktion mit gasförmigem Wasser bei 30°C und 85% r.F. nicht wieder erreicht. Die Hydratationsenthalpie einer summarischen Hydratmischung $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$, welche nach zweistündiger Entwässerung bei 130°C erhalten worden ist, reagiert zu Hexahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) unter einer Wärmefreisetzung von 257 kJ/mol ($1,82 \text{ kJ/g}$). Das Nichterreichen des Ausgangszustandes durch eine kinetische Hemmung sowie die langsame Wasseraufnahme lassen dieses Salzhydrat zur Wärmespeicherung als nicht direkt geeignet erscheinen.

Um diese kinetische Hemmung möglicherweise zu überwinden und den Einfluss von unterschiedlichen Porenräumen auf die Hydratation bzw. Sorption des Magnesiumsulfates zu charakterisieren, wurde das Magnesiumsulfat in Trägermaterialien auf Basis offenporiger Gläser mit durchschnittlichen Porendurchmessern von 4 nm bis $1,4 \mu\text{m}$ eingebracht und diese Kompositmaterialien untersucht. Es ist festzustellen, dass jede salzbezogene Sorptionswärme im Porenraum höher ist, als die des ungeträgerten Salzes und mit kleiner werdendem Porenradius aufgrund höherer Wasseraufnahme zunimmt. Dieser Anstieg der Sorptionswärme korreliert mit einer zunehmenden Lösungsbildung in den Poren und ist mit zusätzlicher Adsorption am Träger, einer Kapillarkondensation in Sekundärporen zwischen Kristall und Träger und einem Absinken der Deliqueszenzfeuchte im Porenraum zu begründen. Auch im Porenraum des Trägers mit dem durchschnittlichen Porendurchmesser von $1,4 \mu\text{m}$ kann der gleiche Endzustand ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) wie bei dem ungeträgerten Salz bestimmt werden. Die größte gespeicherte Wärme wurde innerhalb des Trägers Vycor (mittlerer Porendurchmesser: 4 nm) mit $3,85 \text{ kJ/g}$ gemessen, die ungefähr doppelt so groß ist wie die des ungeträgerten Salzes. Somit ist ein deutlicher Einfluss der Porengröße auf das Sorptionsverhalten von Salzen festgestellt worden.

Da das Magnesiumsulfat aufgrund des Nichterreichens der maximalen Hydratstufe bei der Wasseraufnahme und der hohen Deliqueszenzfeuchte nicht direkt als Aktivstoff zur Wärmespeicherung geeignet ist, wurden Teile dieses Salzes mit niedrig deliqueszierenden Salzen substituiert, um die Wasseraufnahme und somit die Wärmespeicherkapazität zu erhöhen. Dies stellt einen neuen Weg zur Herstellung von Kompositmaterialien dar, über den man Eigenschaften wie Deliqueszenzfeuchte und Desorptionstemperatur einstellen und an die Sorptionsbedingungen eines Speichers anpassen kann.

Als niedrig deliqueszierendes Salz wurde im Hinblick der Vermeidung einer doppelten Umsetzung zunächst das Magnesiumchlorid (gemeinsames Kation) zur Herstellung von Salzmischungen verwendet. Bei diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass durch Erhöhung des Chlorid-Anteils in der Mischung auch die Sorptionswärme durch die größere Wasseraufnahme des Chlorids ansteigt. Bis zu einem Maximum erhöht sich die Wärmespeicherfähigkeit des untersuchten Kompositmaterials (Attapulgitgranulat und Mischung aus MgSO_4 und MgCl_2) durch höhere Salzeinlagerung, bis durch äußerliche Krustenbildung der Transport der feuchten Luft behindert wird. Die geringe hydrothermale Stabilität des Magnesiumchlorids bei höheren Entwässerungstemperaturen aufgrund der Freisetzung von Salzsäure ist nachteilig für dieses System, jedoch konnte bei zyklischen Be- und Entwässerungen gezeigt werden, dass moderate Entwässerungstemperaturen (ca. 110°C) nur zu einer minimalen Änderung der Wärmefreisetzung führten.

Um die Hydrolyse des niedrig deliqueszierenden Salzes weitestgehend auszuschließen, wurde das hydrothermal stabile Lithiumchlorid als weiteres Salz für die Untersuchungen von Salzmischungen mit Magnesiumsulfat ausgewählt. Ein zusätzlicher Aspekt für die Auswahl dieses Salzes war dessen niedrige Deliqueszenzfeuchte von 11% r.F., die deutlich unter der des Magnesiumchlorids (33% r.F.) liegt. Bei der Trocknung der Lösungen der hergestellten Salzmischungen, die zum Imprägnieren der Trägermaterialien verwendet wurden, konnte festgestellt werden, dass sich das reziproke Salzpaar aus Lithiumsulfat und Magnesiumchlorid gebildet hat und bei den Untersuchungen das Fünfstoffsystem MgSO_4 - Li_2SO_4 - LiCl - MgCl_2 - H_2O vorliegt. Auch in diesem System vergrößerte ein erhöhter Anteil an Chlorid die Wärmefreisetzung durch eine höhere Wasseraufnahme. So steigt beispielsweise die Sorptionswärme von 4,40 kJ/g für eine Mischung von 90 ma.-% MgSO_4 und 10 ma.-% LiCl auf 5,27 kJ/g für die Mischung mit 20 ma.-% LiCl . Obwohl sich bei der Lösungsherstellung Magnesiumchlorid bildete, liegen die Sorptionswärmen dieser Mischungen bei nahezu gleichen Massenanteilen Chlorid vergleichsweise deutlich höher als in dem System MgSO_4 - MgCl_2 . Diese gesteigerte Sorptionswärme muss mit einer erhöhten Wärmefreisetzung durch das zusätzlich gebildete Lithiumsulfat in der Salzmischung in Bezug gesetzt werden. Dieses Salz kann die Deliqueszenz der Mischung sowie die Wassergehalte der bei 130°C entwässerten Salzmischung förderlich verringern.

Die Wärmefreisetzung der Mischungen MgSO_4 - LiCl ist deutlich von der Sorptionstemperatur und der vorherrschenden Luftfeuchtigkeiten abhängig. So sinkt die Wärmespeicherfähigkeit bei höheren Temperaturen und niedrigeren Luftfeuchten aufgrund der Bildung von Magnesiumsulfat-Hydraten mit geringerem Wassergehalt. Somit ist der Einsatz dieser Salzhydratmischungen bei geringen Sorptionswärmen sowie hohen Luftfeuchtigkeiten als sinnvoll anzusehen. Bei den Untersuchungen der Mischungen MgSO_4 - LiCl , die auch in unterschiedliche Porenräume eingebracht worden sind, konnte -wie auch schon beim Magnesiumsulfat- ein starker Porenradieneinfluss auf die Sorptionswärme festgestellt werden. Dieser Einfluss zeichnete sich schon bei dem Vergleich der Sorptionswärmen zwischen den ungeträgerten Salzmischungen und denen innerhalb des Porenraumes von P5 mit einem mittleren Porendurchmesser von $1,4\text{ }\mu\text{m}$ ab.

Für die Mischung mit 5 ma.-% LiCl liegt die Sorptionswärme des ungeträgerten Materials beispielsweise bei 2,72 kJ/g und innerhalb des offenporigen Trägers bei 2,92 kJ/g. Dieser Einfluss der Erhöhung der Wasseraufnahme und gleichzeitiger Erhöhung der Wärmefreisetzung vergrößert sich wiederum mit kleiner werdendem Porendurchmesser.

Neben den Untersuchungen zu dem Einfluss des Mischungsverhältnisses, wobei auch hier die Sorptionswärme und Wasseraufnahme mit steigendem Chlorid-Anteil anstieg, wurden zwei Trägermaterialien mit einer Mischung aus 90 ma.-% MgSO_4 und 10 ma.-% LiCl imprägniert und die so hergestellten Kompositmaterialien hinsichtlich ihrer Zyklenstabilität charakterisiert. Diese Materialien wurden wiederholt in einem Klimaschrank bei 107 °C entwässert und nach einer Abkühlphase erfolgte bei 40 °C und 85% Luftfeuchtigkeit die Sorption. Das getestete Kompositmaterial auf Basis des Trägers P5 mit einem mittleren Porendurchmesser von 1,4 μm zeigte nach ca. 50 Zyklen erste sichtbare Zerfallserscheinungen und einen Verlust der Wärmespeicherfähigkeit. Weiterhin wurde ein speziell synthetisiertes bimodales Glas, welches zwei Porengrößenmaxima (100 nm und 8 μm) aufweist, bezüglich seiner Zyklenstabilität überprüft. Bei diesen Untersuchungen konnte ein kontinuierlicher Abfall der Wasseraufnahme, der durch die Reaktion des Magnesiumsulfates mit dem Bleioxid des als Bindermatrix eingesetzten Glases hervorgerufen worden ist, festgestellt werden. Jedoch zeigte das Material auch nach 100 Zyklen von Be- und Entwässerung keine visuellen Zersetzungerscheinungen. Dies könnte darauf hindeuten, dass dieses bimodale Porensystem positive Auswirkungen auf die Zyklenstabilität eines Kompositmaterials haben kann. Es sollte aber auf einer Bindermatrix beruhen, die keine Reaktion mit dem Aktivstoff eingehen kann.

Die Untersuchungen zu Zinksulfat ergaben, dass bei der Entwässerung des $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei 130 °C das $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht, welches bei der Hydratation mit feuchter Luft (30 °C, 85% r.F.) wieder den Ausgangszustand erreicht. Das Zinksulfat wurde wie auch das Magnesiumsulfat mit den niedrig deliqueszierenden Salzen Lithiumchlorid und Magnesiumchlorid substituiert und die Wärmefreisetzungen gemessen. Es zeigte sich, dass die Wärmespeichermengen der Mischungen mit Lithiumchlorid wiederum über denen mit Magnesiumchlorid liegen. So erzielt die Salzmischung bei einer Substitution des ZnSO_4 durch 20 ma.-% LiCl eine Sorptionswärme von 4,04 kJ/g, währenddessen 3,60 kJ/g bei gleicher massenbezogener Substitution durch MgCl_2 gemessen werden konnten. Das Zinksulfat sollte sich aufgrund der Wasserabspaltung von 6 mol bis 90 °C besonders für niedrigere Entwässerungstemperaturen eignen. So fand die reversible Hydratation auch bei der Entwässerung bei 90 °C und anschließender Zufuhr von gasförmigem Wasser statt. Die dabei gemessene Hydratationswärme von 1,71 kJ/g ist nahezu identisch mit der, die bei einer Entwässerung bei 130 °C erhalten worden ist. Die freigesetzte Wärmemenge kann durch Substitution mit Lithiumchlorid wiederum erhöht werden, so dass die gemessene Sorptionswärme mit 5 ma.-% LiCl (2,69 kJ/g) über der des Gemisches mit Magnesiumsulfat (2,45 kJ/g) lag. Zinksulfatmischungen mit niedrig deliqueszierenden Salzen erscheinen auf Grundlage dieser Untersuchungen besonders bei niedrigeren Entwässerungstemperaturen als Aktivstoff zur Wärmespeicherung gut geeignet.

Nachteilig könnte bei Verwendung dieses Salzes jedoch das umweltgefährdende Schwermetallion sein. Die weiterhin in dieser Arbeit untersuchten Salzsysteme Magnesiumsulfat/Cäsiumfluorid und Zinksulfat/Zinkchlorid zeigten keine erfolgversprechenden Ergebnisse bezüglich der Eignung als Aktivstoff zur Wärmespeicherung.

Die insgesamt größte Sorptionswärme aller Untersuchungen konnte mit 5,85 kJ/g für die Salzmischung 70 ma.-% MgSO_4 und 30 ma.-% LiCl innerhalb des offenporigen Trägermaterials P5 (Porendurchmesser: 1,4 μm) bei Sorptionsbedingungen von 30 °C und 85% r.F. ermittelt werden. Innerhalb des Trägermaterials mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 45 nm (CPI) wurde für die Mischung mit 80 ma.-% MgSO_4 und 20 ma.-% Lithiumchlorid sogar ein Wert von 5,66 kJ/g gemessen, der ähnlich dem der Mischung mit 30 ma.-% LiCl ist. Somit ist festzustellen, dass sich die Wärmespeicherkapazitäten über die Porengröße, in die das Salz eingebracht wird und die gewählte Mischungszusammensetzung steuern lassen. Die gemessenen Sorptionswärmen ermöglichen insbesondere bei niedrigen Sorptionstemperaturen und hohen Luftfeuchtigkeiten den Schluss, dass die Verwendung von Salzmischungen als Aktivkomponente in Kompositmaterialien einen geeigneten Weg zur thermochemischen Speicherung solarer Wärme (≤ 130 °C) darstellt. Generell ist dabei anzumerken, dass für Salzgemische, die hydrothermal nicht stabile Salze enthalten, die Entwässerungstemperaturen so niedrig wie möglich gewählt werden müssen, um den hydrolytischen Reaktionen entgegen zu wirken.

Für folgende Untersuchungen an Salzen bzw. Salzhydraten zur thermochemischen Wärmespeicherung sollten die bereits bekannten Systeme weiter erforscht und in größerem Maßstab getestet werden. Auf der Seite der Aktivstoffentwicklung besteht neben der Verwendung von Chloriden, wie beispielsweise Calciumchlorid, welches bereits Stand der Technik ist, Forschungsbedarf an der Verwendung von Salzmischungen, die in dieser Arbeit erstmalig untersucht worden sind. Die untersuchten Systeme aus einem hydrothermal stabilen Sulfat mit Salzen einer niedrigen Deliqueszenzfeuchte, wobei hauptsächlich Chloride verwendet worden sind, könnten beispielsweise um die niedrig deliqueszierenden Acetate oder Formiate erweitert werden.

Neben der Materialentwicklung ist es insbesondere notwendig, die Verfahrenstechnik der Speicher bzw. Wärmetauscher weiter zu entwickeln und zu verbessern, um die Materialien in der Anwendung zu testen. Dies ist notwendig, um die entstehende Wärme, die im Material während der Sorption entsteht, auch schnellstmöglich abzuführen, da diese Materialien in der Regel eine schlechte Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Diese Wärmeleitfähigkeit des Trägermaterials gilt es zu erhöhen, wobei dabei auf eine Schüttung verzichtet werden sollte, da die Leitung der Wärme nur an den wenigen Kontaktflächen zwischen den Granulaten stattfindet. Es sollte daher auf monolithische offenporige Träger zurückgegriffen werden. Die Materialentwicklung muss sich weiterhin auf die Zyklenstabilität dieser Materialien im Hinblick auf die Anwendung und dabei insbesondere auf die Zyklenanzahl fokussieren, wobei das bimodale Porensystem eine mögliche Trägerstruktur darstellen könnte.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Wirkprinzip eines geschlossenen Sorptionssystems.....	4
Abbildung 2.2: Kreisprozess einer chemischen Wärmepumpe im $\ln p$, $-1/T$ -Diagramm	5
Abbildung 2.3: Offenes Sorptionssystem mit festem Sorbens	7
Abbildung 2.4: Gerüststrukturen von einem Zeolith-Faujasit (a), ALPO-18 (b) und SAPO-34 (c).....	11
Abbildung 2.5: Metallorganische Gerüststruktur $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	11
Abbildung 2.6: Kreislauf der thermochemischen Speicherung mit Salzhydraten	12
Abbildung 2.7: Kompositmaterial aus Träger und Salzhydrat	13
Abbildung 3.1: Prozess der Deliquescenz.....	16
Abbildung 3.2: Deliquescenzverhalten als eine Funktion des Molenbruchs einer Mischsalzlösung	18
Abbildung 4.1: Phasendiagramm von Magnesiumsulfat-Hydraten in Abhängigkeit der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit	22
Abbildung 4.2: Berechnete Werte der Hydratationsenthalpie zum Endzustand Epsomit.....	23
Abbildung 4.3: Entwässerungskurven von Epsomit und Starkeyit	25
Abbildung 4.4: Messanordnung zur Bestimmung der Hydratations- und Sorptionswärmen ..	26
Abbildung 4.5: Messzelle	26
Abbildung 4.6: Bedingungen während der Entwässerung von Epsomit und der Hydratation von $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ und Starkeyit	27
Abbildung 4.7: Wärmeflusskurven während der Hydratation der Magnesiumsulfat-Hydrate ..	28
Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramm des Produktes der Hydratation von Starkeyit	29
Abbildung 4.9: Röntgendiffraktogramm des Produktes der Hydratation von der Hydratmischung $\text{MgSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	29
Abbildung 5.1: Darstellung eines Kristalls zwischen zwei Porenwandungen	33
Abbildung 5.2: Porengrößenverteilung des nanoporösen Glases	38
Abbildung 5.3: REM-Aufnahme des nanoporösen Glases (BUW)	38
Abbildung 5.4: Porengrößenverteilung des bimodalen Glases	39
Abbildung 5.5: Vorgehensweise bei der Probenherstellung.....	42
Abbildung 5.6: Rasterelektronenbild von der Oberfläche des Trägermaterials P5 mit Magnesiumsulfat	43
Abbildung 5.7: Entwässerungsverhalten von Magnesiumsulfat-Hydraten innerhalb des Porenraums der Trägermaterialien	45

Abbildung 5.8: Wärmeflusskurven der Sorption von Magnesiumsulfat-Hydraten bei 30 °C und 85% r.F. innerhalb des Porenraums der Trägermaterialien nach einer Entwässerung bei 130 °C.....	46
Abbildung 5.9: Wärmeflusskurven von Attapulgitgranulat getränkt mit unterschiedlichen Salzmischungen bei 30 °C und 85% r.F.....	52
Abbildung 5.10: Massenbezogene Sorptionswärmen verschiedener Mischungen von $MgSO_4$ und $MgCl_2$ in Abhängigkeit von der Deliqueszenzfeuchte bei 30 °C und 85% r.F.	55
Abbildung 5.11: Sorptionswärmen nach zyklischer Beanspruchung.....	57
Abbildung 5.12: Sorptionswärmen in Abhängigkeit des Salzgehaltes	59
Abbildung 5.13: Attapulgit getränkt mit Salzlösung der Mischung 60/40 (ungesättigt)	60
Abbildung 5.14: Attapulgit getränkt mit Salzlösung der Mischung 60/40 (gesättigt)	60
Abbildung 5.15: Salzbezogene Massenzunahme im Trägermaterial P5 nach einer Entwässerung bei 130 °C und Sorptionsbedingungen von RT und 85% r.F.....	63
Abbildung 5.16: Wärmeflusskurven von Mischungen im Träger P5 nach einer Entwässerung bei 130 °C und Sorptionsbedingungen von 30 °C und 85% r.F.	64
Abbildung 5.17: Sorptionsisothermen der Mischung 90/10 innerhalb des Trägers P5 bei verschiedenen Temperaturen	66
Abbildung 5.18: Sorptionsisothermen der unterschiedlichen Mischungen innerhalb des Trägers P5 bei 30 °C.....	67
Abbildung 5.19: Sorptionswärmen von Mischungen in P5 im Vergleich zum ungeträgerten Salz nach Entwässerung bei 130 °C und Sorptionsbedingungen von 30 °C und 85% r.F.....	68
Abbildung 5.20: Röntgendiffraktogramm der bei 130 °C getrockneten Lösung mit 90 ma.-% $MgSO_4$ und 10 ma.-% $LiCl$	69
Abbildung 5.21: Vergleich der Sorptionswärmen von $MgSO_4/LiCl$ - und $MgSO_4/MgCl_2$ -Mischungen im Träger P5 nach Entwässerung bei 130 °C und Sorptionsbedingungen von 30 °C und 85% r.F.	71
Abbildung 5.22: Vergleich von Sorptionswärmen zweier Mischungen von $MgSO_4$ mit $LiCl$ in verschiedenen porösen Trägermaterialien (Entwässerungstemperatur 130 °C; Sorption 30 °C und 85% r.F.)	72
Abbildung 5.23: Speichermaterialien P5 mit Mischung 90/10 vor zyklischer Belastung (a) und nach 75 Zyklen (b).....	75
Abbildung 5.24: ESEM-Aufnahmen von bimodalem Glas, getränkt mit der Mischung 90/10 (getrocknet bei 40 °C)	76
Abbildung 5.25: Speichermaterialien bimodal mit Mischung 90/10 vor zyklischer Belastung (a) und nach 100 Zyklen (b)	77

Abbildung 5.26: Röntgendiffraktogramm des aufgemahlenen bimodalen Glases mit der Mischung 90/10 nach 100 Zyklen.....	78
Abbildung 5.27: DSC/TG-Aufnahme der Entwässerung von Zinksulfat-Hydrat	80
Abbildung 5.28: Vergleich der Sorptionswärmen von $\text{ZnSO}_4/\text{LiCl}$ - und $\text{ZnSO}_4/\text{MgCl}_2$ -Mischungen im Träger P5 bei einer Entwässerungstemperatur von 130 °C.....	83
Abbildung 5.29: Vergleich der Sorptionswärmen von $\text{ZnSO}_4/\text{LiCl}$ - und $\text{MgSO}_4/\text{LiCl}$ -Mischungen im Träger P5 bei einer Entwässerungstemperatur von 130 °C.....	84
Abbildung 5.30: Ergebnisse der Sorptionswärmemessungen von $\text{ZnSO}_4/\text{LiCl}$ - und $\text{MgSO}_4/\text{LiCl}$ -Mischungen im Träger P5 bei einer Entwässerungstemperatur von 90 °C.....	85

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Maximale Energiespeicherdichten von Wärmespeichern.....	1
Tabelle 1.2: Hauptsächlich untersuchte Salzhydrate und Salzmischungen	3
Tabelle 4.1: Zusammenfassung und Vergleich der gemessenen und berechneten Ergebnisse	30
Tabelle 5.1: Zusammensetzung des Ausgangsglases.....	37
Tabelle 5.2: Zusammensetzung des Lotglases.....	39
Tabelle 5.3: Eigenschaften der verwendeten offenporigen Trägermaterialien.....	40
Tabelle 5.4: Adsorptionseenthalpien und BET der verwendeten Trägermaterialien	41
Tabelle 5.5: Sorptionswärmen von Magnesiumsulfat in unterschiedlichen Trägermaterialien	47
Tabelle 5.6: Wassergehalte vor und nach der Sorption sowie molare Sorptionswärme bezogen auf die Wasseraufnahme.....	48
Tabelle 5.7: Sorptionsbedingungen.....	51
Tabelle 5.8: Wärmespeichervermögen von Attapulgitgranulat mit anteiliger Salzmischung $\text{MgSO}_4\text{-MgCl}_2$	53
Tabelle 5.9: Sorptionswärmen und experimentelle Bedingungen während der Messungen von Attapulgit imprägniert mit einer Mischung von 20 ma.-% MgSO_4 und 80 ma.-% MgCl_2 ..	58
Tabelle 5.10: Verwendete Salzmischungen des Systems $\text{MgSO}_4\text{-LiCl}$	62
Tabelle 5.11: Wärmespeichervermögen von Salzmischungen $\text{MgSO}_4\text{-LiCl}$ im Trägermaterial P5.....	65
Tabelle 5.12: Temperaturabhängige thermodynamisch stabile Magnesiumsulfat-Hydrate bei einem Wasserdampfpartialdruck von 36,1 mbar	66
Tabelle 5.13: Sorptionswärmen von Salzmischungen $\text{MgSO}_4\text{-MgCl}_2$ im Träger P5 bei 30 °C und 85% r.F.....	70
Tabelle 5.14: Zyklusabhängige Massenverluste und Sorptionswärmen der Kompositmaterialien auf Basis des Trägers P5 mit einem durchschnittlichem Porendurchmesser von 1,4 μm	75
Tabelle 5.15: Zyklusabhängige Massenverluste und Sorptionswärmen der Kompositmaterialien auf Basis des bimodalen Trägermaterials mit Porengrößenmaxima bei 100 nm und 8 μm	77
Tabelle 5.16: Wärmespeichervermögen von Salzmischungen $\text{ZnSO}_4\text{-MgCl}_2$ im Träger P5 ..	82
Tabelle 5.17: Wärmespeichervermögen von Salzmischungen $\text{ZnSO}_4\text{-LiCl}$ im Träger P5	82
Tabelle 5.18: Sorptionswärmen der Salze bei 30 °C und 40% r.F. im Träger P5	87

Literatur

- [1] Mittelbach, W., Henning, H.M., Sorptionswärmespeicher- Saisonale Wärmespeicherung mit hohen Energiedichten, Erneuerbare Energien, Heft 3, 1997
- [2] Henninger, S.K., Untersuchungen von Neuen Hochporösen Sorptionsmaterialien für Wärmetransformationsanwendungen, Dissertation, Fakultät für Mathematik und Physik, Universität Freiburg, 2007
- [3] Meunier, F., Kaushik, S.C., Neveu, P., Poyelle, F., A comparative thermodynamic study of sorption systems: Second law analysis, International Journal of Refrigeration 19 (6), 414-421, 1996
- [4] Meunier, F.; Solid sorption heat powered cycles for cooling and heat pumping applications, Applied Thermal Engineering 18 (9-10), 715-729, 1998
- [5] Aristov, Y.I., Chemical and adsorption heat pumps: Cycle efficiency and boundary temperatures, Theoretical Foundations of Chemical Engineering 42 (6), 873-881, 2008
- [6] Neveu, P., Castaing, J., Solid-gas chemical heat pumps: Field of application and performance of the internal heat of reaction recovery process, Heat Recovery Systems and CHP 13 (3), 233-251, 1993
- [7] Schweigler, C., Kren, C., Pflügler, F., Storkenmaier, F., Einheitliche Modellierung von Ad- und Absorptionskälteanlagen, KI Luft- und Kältetechnik 4/2003, 166-172, 2003
- [8] Hauer, A., Lävemann, E., Möglichkeiten offener Sorptionsspeicher zum Heizen, Klimatisieren und Entfeuchten, Statusseminar „Thermische Energiespeicherung“, Freiburg, 2.-3.11.2006, Tagungsband, 249-257, 2006
- [9] Hauer, A., Evaluation of adsorbent materials for heat pump and thermal energy storage applications in open systems, Adsorption 13, 399-405, 2007
- [10] Hauer, A., Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen, Dissertation, Fakultät III-Prozesswissenschaften, TU Berlin, 2002
- [11] Stach, H., Ackermann, D., Brösicke, W., Jänchen, J., Weiler, E., Entwicklung und Charakterisierung von mikroporösen Festkörpern für die adsorptive Langzeitspeicherung von Niedertemperaturwärme, Schlussbericht, BMWi Förderkennzeichen 0329525 C, 2001

- [12] Schmidt, F., Neue Materialien und Systemkonzepte für Adsorptionswärmespeicher-Ergebnisse des BMBF-Netzwerks, Statusseminar „Thermische Energiespeicherung, Freiburg, 2.-3.11.2006, Tagungsband, 259-268, 2006
- [13] Wagner, W., Jähnig, D., Modularer Energiespeicher nach dem Sorptionsprinzip mit hoher Energiedichte (MODESTORE), Abschlussbericht, Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT); Österreich, Vertragsnummer: 805768/7024 KA/TU, 2006
- [14] Kerskes H., Sommer K., Müller-Steinhagen H., MonoSorp - Integrales Konzept zur solarthermischen Gebäudeheizung mit Sorptionswärmespeicher, BWPlus Abschlussbericht, Forschungskennzeichen BWK 25006, 2007
- [15] Storch, G., Reichenauer, G., Scheffler, F., Hauer, A., Hydrothermal stability of pelletized zeolite 13X for energy storage applications, Adsorption 14, 275-281, 2008
- [16] Schmidt, F.P., Optimizing Adsorbents for Heat Storage Applications: Estimation of Thermodynamic Limits and Monte Carlo Simulations of water Adsorption in Nanopores, Dissertation, Fakultät für Mathematik und Physik, Universität Freiburg, 2004
- [17] Waal, J.C. v.d., Bekkum, H. v., Molecular Sieves, Multifunctional Microporous Materials in Organic Synthesis, Journal of Porous Materials 5, 289–303, 1998
- [18] Martens, J.A., Jacobs P.A. , Phosphate-Based Zeolites and Molecular Sieves, in Weitkamp, J., Puppe, L. (eds.), Catalysis an zeolites: fundamentals and applications, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 53-76, 1999
- [19] Szostak, R, Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification, 2nd Edition, Blackie Academic & Professional, London, 1998
- [20] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [21] Stach, H., Weiler, E. Ackermann, D., Jänchen, J., Entwicklung, Charakterisierung und Testung innovativer mikro- und mesoporöser Speichermaterialien für die Transformation von Niedertemperaturwärme, Schlussbericht, BMWi Förderkennzeichen 0329525F, 2007
- [22] Schlichte, K. Kratzke, T., Kaskel, S., Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, Microporous and Mesoporous Materials 73 (1-2), 81-88, 2004

- [23] Levitskij, E.A., Aristov, Y.I., Tokarev, M.M., Parmon, V.N., Chemical heat accumulators, A new approach to accumulating low potential heat, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 44, 219-235, 1996
- [24] Tokarev, M.M., Gordeeva, L.G., Romannikov, V., Glaznev, I., Aristov, Y.I., New composite sorbent CaCl_2 in mesopores for sorption cooling/heating, *International Journal of Thermal Sciences* 41, 470-474, 2002
- [25] Gordeeva, L.G., Restuccia, G., Tokarev, M.M., Cacciola, G., Aristov, Y.I., Adsorption properties of the Lithium bromide-water system in pores of extended graphite, sibunit and alumina, *Russian Journal of Physical Chemistry* 74 (12), 2016-2020, 2000
- [26] Gordeeva, L.G., Restuccia, G., Freni, A., Aristov, Y.I., Water sorption on composites, LiBr in a porous carbon, *Fuel Processing Technology* 79, 225-231, 2002
- [27] Gordeeva, L.G., Glaznev, I.S., Savchenko, E.V., Malakhov, V.V., Aristov, Y.I., Impact of phase composition on water adsorption on inorganic hybrids "salt/silica", *Journal of Colloid and Interface Science* 301 (2), 685-691, 2006
- [28] Aristov, Y.I., New family of solid sorbents for adsorptive cooling: Material scientist approach, *Journal of Engineering Thermophysics* 16 (2), 63-72, 2007
- [29] Gordeeva, L.G., Grekova, A.D., Krieger, T.A. Aristov, Y.I., Adsorption properties of composite materials (LiCl + LiBr)/silica, *Microporous and Mesoporous Materials* 126 (3), 262-267, 2009
- [30] Stach, H., Ackermann, D., Brösicke, W., Jänchen, J., Weiler, E., Erprobung der thermochemischen Wärmespeicherung mit neuen Speichermaterialien, Schlussbericht, BMWi Förderkennzeichen 0329525D, 2003
- [31] Jänchen, J., Ackermann, D., Stach, H., Brösicke, W., Studies of the water adsorption on zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat, *Solar Energy* 76, 339-344, 2004
- [32] Jänchen, J., Ackermann, D., Weiler, E., Stach, H., Brösicke, W., Calorimetric investigations on zeolites, AlPO_4 's and CaCl_2 impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat, *Thermochimica Acta* 434, 37-41, 2005

- [33] Kühne, H.-C., Untersuchungen zum Einfluss der Porenstruktur auf die Dauerhaftigkeit baukeramischer Produkte bei Einwirkung von Salzen und Frost; Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 1998
- [34] Flatt, R.J., Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated, *Journal of Crystal Growth* 242, 435-454, 2002
- [35] Scherer, G.W., Stress from crystallization of salt, *Cement and concrete research* 34, 1613-1624, 2004
- [36] Kuzel, H.-J., Hydratationswärmen von alpha-Calciumsulfaten, *Neues Jahrbuch für Mineralogie/Abhandlungen* 156 (2), 155-174, 1987
- [37] Oetzel, M., Untersuchungen der Phasenbeziehungen im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, Dissertation, Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, 1999
- [38] Fischer, H.-B., Nowak, S., Müller, M., Calciumsulfate und Luftfeuchtigkeit, *ZKG International* 60 (2), 48-61, 2007
- [39] Espinosa, R.M., Franke, L., Deckelmann, G., Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence, *Construction and Building Materials* 22, 1758-1773, 2008
- [40] Steiger, M., Salts in porous materials: Thermodynamics of phase transitions, modeling and preventive conservation, *Restoration of Buildings and Monuments* 11 (6), 419-432, 2005
- [41] Steiger, M., Dannecker, W., Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen, In: *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung*. Band 5 – 1993, R. Snethlage, Editor, Verlag Ernst&Sohn, Berlin, 115-128, 1995
- [42] Wexler, A.S., Potukuchi, S., Kinetics and thermodynamics of tropospheric aerosols, in *Atmospheric Particles*, R.M. Harrison, R. van Grieken, Editoren, Wiley-Verlag, Sussex, England, 203-231, 1998
- [43] Carroll, S., Craig, L., Wolery, T.J., Deliquescence of NaCl-NaNO_3 , $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$, and NaCl-KNO_3 salt mixtures from 90 to 120°C, *Geochemical Transactions* 6, 19-30, 2005

- [44] Sawdy, A., Heritage, A., Evaluating the influence of mixture composition on the kinetics of salt damage in wall paintings using time lapse video imaging with direct data annotation, *Environmental Geology* 52 (2), 319-331, 2007
- [45] Gruszkiewicz, M.S., Palmer, D.A., Springer, R.D., Wang, P., Anderko, A., Phase behavior of aqueous Na-K-Mg-Ca-Cl-NO₃ mixtures: Isopiestic measurements and thermodynamic modeling, *Journal of Solution Chemistry* 36 (6), 723-765, 2007
- [46] Tang, I. N., Munkelwitz, H. R., Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols, *Atmospheric Environment - Part A General Topics* 27 A (4), 467-473, 1993
- [47] Smith, D.M., Neu, M.P., Garcia, E., Morales, L.A., Hydration of plutonium oxide and process salts, NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂: effect of calcination on residual water and Rehydration, *Waste Management* 20, 479-490, 2000
- [48] Steiger, M., Linnow, K., Juling, H., Gülker, G, El Jarad, A., Brüggerhoff, S., Kirchner, D., Hydration of MgSO₄ · H₂O and generation of stress in porous materials, *Crystal growth and design* 8 (1), 336-343, 2008
- [49] Stach, H., Mugele, J., Jänchen, J., Weiler, E., Influence of cycle temperatures on the thermochemical heat storage densities in the systems water/microporous and water/mesoporous adsorbents, *Adsorption* 11, 393-404, 2005
- [50] Gordeeva, L.G., Glaznev, I.S., Aristov, Y.I., Sorption of water by sodium, copper and magnesium sulfates dispersed into mesopores of silica gel and alumina, *Russian Journal of Physical Chemistry* 77, 1715-1720, 2003
- [51] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 27: Magnesium, Verlag Weinheim/Bergstraße, 1952
- [52] Genceli, F.E., Lutz, M., Spek, A.L., Witkamp, G.-J., Crystallization and characterization of a new magnesium sulfate hydrate MgSO₄ · 11H₂O, *Crystal Growth and Design* 7 (12), 2460-2466, 2007
- [53] Chipera, S.J., Vaniman, D.T., Experimental stability of magnesium sulphate hydrates that may be present on Mars, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 241-250, 2007

- [54] Hawthorne, F.C., Krivovichev, S.V., Burns, P.C., The crystal chemistry of sulfate minerals, In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds), Sulfate minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental significance, Reviews in Mineralogy and Geochemistry 40, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, 1-111, 2000
- [55] Vaniman, D.T, Bish, D.L., Chipera, St, J., Fialips, C.I., Carey, J.W., Feldman, W.C., Magnesium sulphate salts and the history of water on mars, *Nature* 431(7009), 663-665, 2004
- [56] Juling, A., Kirchner, D., Brügerhoff, S., Linnow, K., Steiger, M., Jarad, A.E., Gülker, G., Salt damage of porous materials: A combined theoretical and experimental approach, 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, ICOMOS, Stockholm, (Sweden), 2004
- [57] DeKock, C. W., Thermodynamic Properties of Selected Metal Sulfates and Their Hydrates, Information Circular; 9081, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1986
- [58] Bauer, W.H., Zur Kristallchemie der Salzhydrate. Die Kristallstrukturen von $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Leonhardtite) und $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rozenite), *Acta Crystallographica* 15, 815-826, 1962
- [59] Emons, H.-H., Ziegenbalg, G., Naumann, R., Paulik, F., Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 36, 1265-1279, 1990
- [60] Paulik, J., Paulik, F., Arnold, M., Dehydration of magnesium sulphate heptahydrate investigated by quasi isothermal-quasi isobaric TG, *Thermochimica Acta* 50, 105-110, 1981
- [61] Ruiz-Agudo, E., Martin-Ramos, J.D., Rodriguez-Navarro, C., Mechanism and kinetics of dehydration of epsomite crystals formed in the presence of organic additives, *Journal of Physical chemistry B* 111 (1), 41-52, 2007
- [62] Setaram; Calorimeter C 80 Verkaufsprospekt
- [63] Chou, I.M., Seal II, R.R., Determination of epsomite-hexahydrate equilibria by the humidity-buffer technique at 0.1 MPa with implications for phase equilibria in the system $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, *Astrobiology* 3 (3), 619-630, 2003

- [64] Steiger, M., Linnow, K., Phase equilibria in mesoporous materials. In: Franke, L., Deckelmann, G., Espinosa-Marzal, R. (Eds.), Simulation of time dependent degradation of porous materials, Cuvillier Verlag, Göttingen, 183-195, 2009
- [65] Linnow K., Zeunert A., Steiger M., Investigation of sodium sulfate phase transitions in a porous material using humidity and temperature controlled X-ray diffraction, *Analytical Chemistry* 78 (13), 4683-4689, 2006
- [66] Steiger, M., Crystal growth in porous materials - I: The crystallization pressure of large crystals, *Journal of crystal growth* 282, 455-469, 2005
- [67] Steiger, M., Crystallization pressure: what is the effect of changes in total volume during phase transitions? in Wittmann V. (ed.), *Materials Science and Restoration MSR VI*, Aedificatio Publishers, Freiburg, 43–51, 2003
- [68] Vágvölgyi, V., Daniel, L.M., Pinto, C., Kristóf, J., Frost, R.L., Horváth, E., Dynamic and controlled rate thermal analysis of attapulgite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92 (2), 589-594, 2008
- [69] Camuffo, D., Condensation-evaporation cycles in pore and capillary systems according to the Kelvin model, *Water, Air and Soil Pollution* 21 (1-4), 151-159, 1984
- [70] Tänzer, R., Herstellung von porösen Glasgranulaten, Projektarbeit, Bauhaus-Universität Weimar, Professur Bauchemie, 2008
- [71] Janowski, F.; Heyer, W., Poröse Gläser: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. 1. Auflage, Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982
- [72] Enke, D.; Otto, K.; Janowski, J., Heyer, W.; Schwieger, W.; Gille, W., Two-phase porous silica: Mesopores inside controlled pore glasses, *Journal of Materials Science* 36, 2349-2357, 2001
- [73] Vogel, W., Glaschemie. 3. Auflage, Berlin, Springer-Verlag, 1992
- [74] Frieser, R.G., A review of solder glasses, *Electrocomponent Science and Technology* 2, 163-199, 1975
- [75] D'Ans, J., Lax, E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker; 3. Auflage, Springer, Berlin, 1967

- [76] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 3. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, 2001
- [77] Vogt, R., Goretzki, L., Henning, O., Der Einfluß von Salzen auf das hygrische Verhalten von Baustoffen, Teil.1: Hygroskopizität bauschädlicher Salze, Bautenschutz + Bausanierung 17 (2), 59-64, 1994
- [78] Greenspan, L., Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, Journal of research of the National Bureau of Standards 81A (1), 89-96, 1977
- [79] Untersuchungsbericht, Experimentelle Untersuchung eines Kompositadsorbens bei der thermochemischen Wärmespeicherung, Auftragnehmer: ZeoSolar e.V., Volmerstraße 13, 12489 Berlin, 2007
- [80] Heide, K., Eichhorn, H.J., Die thermische Zersetzung des $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ unter dynamischen Bedingungen – Ein Beitrag zur kinetischen Analyse nichtisothermer Festkörperreaktionen, Journal of Thermal Analysis 7, 397-409, 1975
- [81] Sorell, C.A., Armstrong, C.R., Reactions and equilibria in magnesium oxychloride cements, Journal of the American Ceramic Society 59 (1-2), 51-54, 1976
- [82] Demediuk, T., Cole, W.F., A study on magnesium oxysulphates, Australian Journal of Chemistry 10 (3) 287-294, 1957
- [83] Masset, P.J., Thermogravimetric study of the dehydration reaction of $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 96 (2), 439-441, 2009
- [84] Sander, H., Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von Magnesiumsulfat-hydraten, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie, 2010
- [85] Ziegler, J., Untersuchungen zur Hydratation von Magnesiumsulfat-hydraten mittels Ramanspektroskopie, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie, 2010
- [86] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 32: Zink, Verlag Weinheim/Bergstraße, 1956
- [87] Straszko, J., Olszak-Humienik, M., Mozejko, J.; Kinetics of thermal decomposition of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Thermochimica Acta 292 (1-2), 145-150, 1997

- [88] Grønvold, F., Meisingset, K.K., Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates between 270 and 400 K I. $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 14 (11), 1083-1098, 1982
- [89] Chou, I.M., Seal II, R.R., Determination of goslarite-bianchite equilibria by the humidity-buffer technique at 0.1 MPa, *Chemical Geology* 215, 517-523, 2005
- [90] Winston, P.W., Bates, D.H., Saturated Solutions For the Control of Humidity in Biological Research, *Ecology* 41(1), 232-237, 1960
- [91] Punwani, D., Chi, C.W., Wasan, D.T., Dynamic sorption by hygroscopic salts - A comparative study, *I & EC Process Design and Development* 7 (3), 410-415, 1968
- [92] Chen, H.-J., Cui, Q., Tang, Y., Chen, X.-J., Yao, H.-Q., Attapulgit based LiCl composite adsorbents for cooling and air conditioning applications, *Applied Thermal Engineering* 28 (17-18), 2187-2193, 2008
- [93] Richardson, G.M., Malthus, R.S., Salts for static control of humidity at relatively low levels, *Journal of Applied Chemistry* 10 (5) 557-567, 1955
- [94] Gorre, L.E., Pastor, R.C., The effect of water on ZnCl_2 and its glasses, *Materials Research Bulletin* 18 (11), 1391-1398, 1983
- [95] Rard, J.A., Miller, D.G., Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$ at 298.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 21 (5), 463-482, 1989